

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**OPTIMIZACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN Y OXIDACIÓN DE MATERIALES
COMPUESTOS A₃xx.x-SiCp MEDIANTE
TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL
CON SALES LANTÁNIDAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Raúl Arrabal Durán

Bajo la dirección de los doctores:

Ángel Pardo Gutiérrez del Cid y Maria Concepción Merino Casals

Madrid, 2006

- **ISBN: 978-84-669-2965-3**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA



OPTIMIZACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y
OXIDACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS $A3_{xx.x}/SiC_p$
MEDIANTE TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN
SUPERFICIAL CON SALES LANTÁNIDAS

TESIS DOCTORAL

RAÚL ARRABAL DURÁN

DIRECTORES

Dr. ÁNGEL PARDO GUTIÉRREZ DEL CID
Dra. MARÍA CONCEPCIÓN MERINO CASALS

MADRID, 2006

A mi familia y amigos

AGRADECIMIENTOS

- CUARTEL GENERAL

A Don Ángel Pardo por muchas razones, sirvan de ejemplo las siguientes: por el discurso de bienvenida, por los cafés matutinos (algún día seré yo el que invite, aunque sea numantino), por las reuniones semanales, por las peleas con el ordenador que no han sido pocas, por dar a conocer mi mote a toda la facultad (Bebeeeeé!!!), por su constante seguimiento durante el desarrollo de esta tesis, y sobre todo por su capacidad de sacrificio para sacarnos a todos hacia adelante.

A Doña Concha Merino, porque detrás de esa mesa llena de papeles existe el orden y una persona que siempre está ahí para resolver las dudas que nos corroen. El día que ganes otro jamón jugando al golf tráetelo al departamento que pan no me va a faltar. Te admiro porque sigo sin saber como eres capaz de pasar el día entero al lado de Ángel y mantener la calma.

- SECCIÓN DE RECONOCIMIENTO

Al Doctor Ferdinand Oldman Openbefore, a ver apunta: 555... monumentos en Madrid o más, ja ja. A bote pronto, ahora que lo pienso, te debo muchísimas cosas a parte de dinero; tú me enseñaste a desbastar, pulir, microscopiar, polarizar, cambiar la taladrina de la cortadora, escuchar buena música, comer un kebab con toda su salsa, correr el rally de Suecia... en fin serafín, estas y muchas otras más. Gracias también por promover las pachangas de los jueves y los grandslams de tenis y padel. Dime con quién andas y te diré quién eres. Esto es así.

A la Doctora Mónica Carboneras, thank you very much. I hope you enjoy Cambridge. A estas alturas ya tendrás tu pisito en Abbey Road, al lado del East River y cerca de tu nuevo lugar de trabajo para no tener que coger un tren y dos autobuses todos los días. Echo de menos que no estés por el departamento, a ver si algún día nos vemos por una de esas campañas inglesas y recordamos viejos tiempos.

A Emilse o Muñú Muñú, gracias por tu amistad y por compartir conmigo ese amor por la comida, no se que va a ser de mí cuando tu no estés. Siento que Fernando y yo no te hayamos dejado en paz cuando escribías con ese ordenador de última generación, pero algo me dice que tampoco te lo has pasado mal con nuestras conversaciones. Creo que has batido el récord en preparación de muestras y en asistencia a la facultad los fines de semana. No le robes más garbanzos a la abuela.

Al Doctor Abdeslam M'Hich "Abdul", ¡ay! de su soledad Marijosé. El café se inventó para personas como tú, sino no me explico como eres capaz de venir del trabajo y aguantar despierto mientras yo te hablo de parámetros, ensayos, etc. Gracias por el recuerdo que trajiste de Marruecos, por aguantar sin comer delante de 3000 kilos de gambas y por tus sabios proverbios. Cuando quieras puedes visitarme por Soria y comer carne que no sea de Jalupo, que no hace tanto frío como te crees.

- OFICINA DE RECLUTAMIENTO

A Gonzalo, presidente del Amarrategui Blues y vicepresidente del Estopa Mix, espero que cuando seas biólogo o controlador aéreo no te olvides del mundo de la corrosión y vuelvas por la meseta. Siento que jugar a dobles conmigo sea como en individual, pero tu tranquilo, las fotos para la galería del As me han quedado muy bien. Gracias por rellenar la garrafa, meter goles desde el medio campo, dominar el poder de la farsa y cumplir los partidos de sanción con humildad ¡¡¡Viva Honduras!!!.

A David Planas Bahamonte, fundador de la peña quinielística Roberto Gómez, portero del Don Bosco y utillero-jugador del equipo Corrosión F.S. Entre tú y Peter Quinielas hacéis grande al deporte rey. En el terreno profesional te recomiendo un pulido fino después del tratamiento láser. Es mano de santo.

A Alfonsito, "auxiliar de vuelo" y experto pulidor. Tú punto de vista sobre las mujeres es más que interesante y espero poder aprovechar tu trabajo como gregario. Por mi parte, prometo ayudarte más con tu proyecto, para que no te sientas discriminado.

A Juan, porque cuando vienes los miércoles y viernes de 1 a 3 y los lunes, martes y jueves por la tarde durante el segundo semestre del año bisiesto consigues cementar cobre como nadie. Sigue mis consejos sobre cine y disfrutarás mucho más de las películas.

A Marta, porque de momento ha sacado más partido al microondas del departamento que al potenciostato/galvanostato. No dejes que David, Alfonso, Juan y compañía te estresen, aunque lo tienen bastante difícil.

- LOGÍSTICA

A Don Miguel Pilo apañero del metal, capaz de aprovechar los 7 días de la semana al máximo entre trabajo, fútbol, tenis, bicicleta, paseos, etc. Gracias por tu generosidad a la hora de ir a recogerme las gafas cuando me las dejo por ahí perdidas, preparar los pinchos de la panera con toda la guasa, acoger a mi hermana en tu piso, no darme la espalda nunca, y así podría estar mucho tiempo, pero no quiero ser cansino.

A Don Gerardo Mateo, el mayor promotor del departamento de Ciencia de Materiales. Nuestras conversaciones siempre han sido fructíferas. Gracias por meter presión a los de Dismadel, Panreac y compañía para que vengan al instante cuando les llamas por teléfono.

A Doña Isabel. Gracias por esos ratillos mientras rellenas los bidones de agua destilada. Espero que tu rodilla mejore y puedas seguir viniendo con tu Seat León gris metalizado, control EPS, aire acondicionado y sonido estereofónico. Aunque lo intentes creo que nunca sabré jugar al mus.

- DIVISIÓN DE EXTRACCIÓN DE MINAS

A Don Antonio Ballester, gracias por venir a recoger a Ángel todos los días y llevártelo un poco lejos durante una hora. A Marisa, porque gracias a las asignaturas que me impartiste durante la carrera empecé a interesarme por el mundo de los materiales y a Felisa por dejarme usar la impresora láser a color para sacar las copias de la tesis. Gracias a los tres por vuestro buen hacer y generosidad. Calculo que cada año una media de 50 alumnos busca vuestros despachos, si cambiáis de sitio avisad porque los del piso de abajo somos sus guías particulares.

A Jesusito, da igual que te vayas a Vancouver, Chile o a Cuba con los huracanes, porque te encontraremos igualmente para que nos traduzcas cosas al inglés. Si al final voy al extranjero ten por seguro que te invitaré a una cervecita y a un bocata de sirloin & cheese.

A Segundo “El Colonizador”, por su bigote, su arroz, su tripa, sus pases al hueco, su regate marca de la casa (la saeta ecuatoriana), y porque estoy seguro de que en el futuro volveremos a vernos en el terreno de juego. Espero ver pronto tu correo en el que me digas que ya eres doctor. A Pedro “El Web-on”, que lástima que no hiciéramos las camisetas. De mayor quiero tener tanta sabiduría y paciencia como tú. Gracias a los dos por contar conmigo, aunque sólo sea para mover el incubador elipsoidal.

- LEGIÓN ROMANA

A Jorge Chamón, Hiaaa-aaa!!!, gracias pequeño saltamontes, eres un amigo entre un millón. Me has aguantado 4 horas y 30 min de viaje en autobús, también has soportado estoicamente cuando te he contado mis peliculillas, y sobre todo has jugado codo con codo conmigo cual campeón de padel profesional, gafas de sol incluidas. Se conoce que nos llevamos bien.

A Don Juan Antonio Martínez “Castellano”, creo que has cometido un error sacando el cañón de tu despacho, de cualquier modo gracias por el intercambio de bits y por

venir a visitarnos, la puerta siempre estará abierta, tanto la virtual como la de cristal. A Don Antonio Criado “Califa”, por organizar el viaje a Córdoba y porque lleva mucha razón cuando dice que nos tiramos preparando muestras demasiado tiempo para luego destrozarlas. Si algún día pasáis por Numancia a coger clavos, avisadme, eso si, cuando ya estéis en el bar, no vayáis a tomarme la palabra y me deis un pala.

A Esther, gracias por venir a echarte la siesta a la sombra de los chopos de la panera, por llamarme chiquitín y por enseñarme a usar el potochop. A Mariola por retenerme un 23 de julio en Madrid hasta las 6 de la tarde y tener que coger el último bus de la ruta Madrid-Soria-Logroño. Y también gracias a Raquel, Loli, Nuria, etc. porque siempre he dicho que pulir es mucho más ameno cuando estás rodeado de buena gente.

- CAMPAMENTO BASE

A Pelos, por visitarnos los viernes, por traerme en coche con el ácrata desde mi tierra y porque si todo va bien, tu saldrás de cuentas antes que yo. A Aceituno por mantener el precio del aceite, y porque a pesar de esas diminutas muestras consigues obtener resultados. A Loli porque los tratamientos sol-gel se nos han quedado a medias y ya no me acuerdo por donde íbamos y a Juanmi, porque aunque ahora duermas poco cuidando a Judith, cada vez que vienes a visitar a Ángel me invitas a café.

A Jose y a Pachín, el dúo dinámico, porque desde que la compañera de Javi está de baja rivalizáis en horas de trabajo y en ver quién reúne más “c” (casa, coche, chica...). Al menos Carlitos todavía puede venir a jugar a fútbol cuando no queda con su churri o cuando no está lesionado.

A Ramontxu, por tus curvas amperofotométricas y porque a pesar de ir como alma en pena por la facultad eres bueno y feliz. A Mariló por ser mi primera alumna de proyecto. A Kiko, gran chico, por correr la maratón y por poder terminar la tesina mientras compartías tus naranjas a media tarde. A Santiago Jesús García Beltrán, por ser el primero de mis amigos en tener un hijo, y por sentarte a mi lado durante los últimos años de la carrera y en las asignaturas de doctorado. Siento no haber ido ningún día a visitarte por el Torroja, pero es que soy un vago y de momento por allí no me han pedido ningún impreso.

A Tony Belamazán, por dar sentido al menú de dos platos mas postre mas donuts, aunque siempre te echaré en cara que no te comieras el cochinillo en casa Cándido. A Pacho, por pasarte el 50% del día trabajando y el resto durmiendo. A Horacio “pecho lobo” por ayudar a ganar las elecciones a Evo Morales. A Alfonso y su acento zapoteco. A Saúl porque aunque nos sacas de quicio en los partidos de fútbol siempre vienes a jugar. A Oscar por repartir. A Eugene por correr más que nadie y al Canario

porque aunque nadie le avise sabe en todo momento donde hay un balón de fútbol en movimiento. También le doy las gracias a Guillermo, por no tirar sus cosas al suelo y porque no se deja tragar y a Charlie por demostrar que una lesión de uña puede durar más de 6 meses. Por supuesto también les doy las gracias a los recientes doctores Esteban y David por conseguir escapar del jefe y venir a pasar un rato con los chatarreros en las pistas de la complutense.

Por último pero no menos importante quiero dar las gracias: a Joaquín por estudiar la influencia del diálogo en la efectividad de los tratamientos láser; a Feliú padre e hijo, por ayudarme con las curvas de impedancia y los datos de XPS; a Paco Molleda por traer sus redes de pesca; a Fernando Conde, porque en serio que no me corre prisa; a Joaquín el informático, por tener como llavero un módulo de memoria RAM; a Adrián por ayudarme con el nitrógeno líquido (tu compañera de trabajo no quiso levantar la vista del suelo); a Luis Puebla, por comprar un supermicroscopio de fuerza atómica con un solo piezo y a Julia, Eugenio, Juan Luis, Alfonso, Ana y compañía por dejarme manejar el SEM y demás instalaciones del centro; a Paqui y Juana, por ponerme la comida en el plato todos los días a las 13:00; a Santi por llevar puesta la camiseta de Cassano después del 6-1 al Madrid, a Juanito por ponerme el café desde la maquina y no de debajo de la barra y a Juanjo por traerme el solomillo ni muy hecho ni poco hecho; a las señoras de la limpieza, en particular a Marta, cuando acabes de sacar fotos acuérdate de devolverme la cámara; a Pilar por ayudarme con la burocracia; a los que saqué a la pizarra en mi primer día como profesor; al jefe de Pedro por explicarme la incoherencia de los compuestos intermetálicos; a los encargados de las pistas deportivas y al jardinero que puso los plataneros a su alrededor; a los consejos de departamento; al Panetone y los viajes a Zaragoza; a Agapito y Florentino; a mi guitarra, a Led Zeppelin y Eric Clapton; a los agradecimientos de Fernando; a los bomberos que precintaron el laboratorio de bioquímica; al Heraldo de Soria; al calabazas club; a la vecina del cuarto por preocuparse de a qué hora entro y salgo de casa; al chino de la tienda de abajo; al bodegón, que no restaurante casa olivares, por esos dos kilos de buey que nos comimos Jesús, Miguel, Fernando y yo; al dentista que me está torturando últimamente; a los pompones de Alicia; a las chicas de Periodismo y Físicas por sus calendarios; a la tele porque nunca la veo; al que pule los pasillos de la facultad; a Nadal, Stepanek, Karlovic y las recogepeletas, vamos Mariano!!!; a los aparcamientos de Odontología y a las cámaras desechables; al geranio cuando se lo cuente; a la gallina loca y al donner kebab; al planímetro de la NASA; al Paris Dakar; a Alonso, Pedrosa, Checa, Shanjai y los saladeros de jamones; al de dos paquetes cien, a la polaca, al personal del registro de la calle serrano y de la cuarta planta del rectorado, a Thompson por contestar 2 correos de cada cuatro y especialmente a mi tío por dejarme vivir en su piso.

Resumiendo, os doy las gracias a todos vosotros por acompañarme durante estos magníficos años.

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCMM) comenzaron a estudiarse en profundidad a principios de los años 70 como solución a la demanda de unas mejores propiedades mecánicas y de reducción de peso en sistemas de la industria aeroespacial y militar. Posteriormente con la mejora de los métodos de fabricación y el abaratamiento de las técnicas de procesado, este tipo de materiales consiguieron un mayor mercado al introducirse en la industria automovilística, electrónica y de recreo; especialmente las aleaciones de aluminio reforzadas con partículas de carburo de silicio (SiC), ya que su baja densidad, bajo precio y excelentes propiedades mecánicas y físicas les permiten competir con los materiales convencionales.

Uno de los principales obstáculos que encuentran estos materiales para su utilización en aplicaciones estructurales es su peor resistencia a la corrosión con respecto a los materiales equivalentes sin refuerzo, ya que, según estudios realizados en los últimos años, en presencia de medios agresivos se favorecen procesos de corrosión localizada en la intercara matriz/refuerzo disminuyendo así las prestaciones del material. Por este motivo, las investigaciones sobre estos materiales se han ido centrando cada vez más en el estudio de los mecanismos de corrosión que tienen lugar y en los posibles métodos de protección, que en su mayoría surgen de los métodos convencionales utilizados en las aleaciones de aluminio.

Los compuestos de Cr^{6+} , principalmente cromatos, se han venido utilizando con gran éxito como inhibidores de la corrosión y en tratamientos anticorrosivos para la mayoría de aleaciones de aluminio, sin embargo, la normativa actual exige la sustitución inmediata de los sistemas de protección basados en estos compuestos, dado que el Cr^{6+} es altamente tóxico e inaceptable desde el punto de vista medioambiental. Una de las alternativas más estudiadas en los últimos 15 años ha

sido el empleo de sales lantánidas debido a su baja toxicidad, relativo bajo coste y capacidad para proteger a una gran variedad de aleaciones de aluminio en diversos medios agresivos.

El presente trabajo tiene como principal objetivo la optimización de la resistencia a la corrosión, en medios clorurados y a elevadas temperaturas, de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC mediante tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas. Para su consecución se han estudiado las variables más significativas que influyen en el proceso de protección, estableciéndose las condiciones óptimas, y se ha evaluado el comportamiento de los materiales tratados superficialmente mediante ensayos en niebla salina, medio marino simulado y atmósferas oxidantes a distintas temperaturas.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA	3
1.1.1. Generalidades	3
1.1.2. Materiales compuestos de matriz de Al-Si reforzados con carburo de silicio en forma de partículas (SiCp)	7
1.1.2.1. Generalidades	7
1.1.2.2. Fabricación	9
1.1.2.3. Propiedades	12
1.1.2.4. Aplicaciones	15
1.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO REFORZADOS CON SiCp	19
1.2.1. Corrosión del aluminio y sus aleaciones	20
1.2.2. Influencia de los elementos aleantes en la corrosión	24
1.2.3. Resistencia a la corrosión de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con SiCp	27
1.3. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE MCMM	32
1.4. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN EN ALEACIONES Y MATERIALES COMPUESTOS DE ALUMINIO	34
1.4.1. Generalidades	34
1.4.2. Cromatos en la protección contra la corrosión	35
1.4.3. Alternativas ecológicas a los cromatos	36
1.4.4. Sales lantánidas en la protección contra la corrosión	44

1.4.4.1. Elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión de aleaciones de aluminio	44
1.4.4.2. Mecanismo de inhibición.....	47
1.4.4.3. Tratamientos de modificación superficial con elementos lantánidos.....	48
1.4.4.4. Optimización de la modificación superficial por tratamientos de conversión con sales lantánidas	50
1.4.4.5. Protección de materiales compuestos de matriz de aluminio con elementos lantánidos.....	55
1.4.4.6. Estado actual	56
 2. OBJETIVOS.....	59
 3. PARTE EXPERIMENTAL	63
 3.1. COMPOSICIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.....	65
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	69
3.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON SALES LANTÁNIDAS	69
3.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	73
3.4.1. Atmósfera de niebla salina	73
3.4.2. Medio marino simulado	75
3.4.2.1. Ensayos gravimétricos.....	76
3.4.2.2. Ensayos electroquímicos de corriente continua	76
3.4.2.3. Ensayos electroquímicos de corriente alterna	77
3.5. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS	82

3.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	82
3.6.1. Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	82
3.6.2. Microscopio óptico (MO).....	83
3.6.3. Microdurómetro Vickers	83
3.6.4. Microscopio de fuerza atómica (MFA).....	83
3.6.5. Difracción de Rayos X (DRX)	83
3.6.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	84
 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 87
4.1. OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL	 89
4.1.1. Tratamientos por conversión	89
4.1.2. Tratamientos por electrolisis.....	100
4.1.3. Aplicación de los tratamientos a los materiales compuestos.....	105
4.1.4. Caracterización superficial de los materiales modificados	108
4.1.4.1. Aleación de referencia A361.....	108
4.1.4.2. Materiales compuestos de matriz A360.....	116
4.1.4.3. Materiales compuestos de matriz A380.....	124
4.1.5. Conclusiones parciales	130
4.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN CÁMARA DE NIEBLA SALINA.....	 137
4.2.1. Ensayos gravimétricos	137
4.2.2. Caracterización de los productos de corrosión	146
4.2.2.1. Materiales sin tratar.....	146
4.2.2.2. Materiales tratados por conversión	149
4.2.2.3. Materiales tratados por electrolisis.....	151

4.2.2.4. <i>Morfología superficial de los materiales después de 28 días en cámara de niebla salina</i>	153
4.2.3. Caracterización de los productos de corrosión por DRX	164
4.2.4. Conclusiones parciales	167
4.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIO MARINO	169
4.3.1. Ensayos gravimétricos	169
4.3.2. Medidas electroquímicas de corriente continua	175
4.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica	189
4.3.4. Caracterización de los productos de corrosión	204
4.3.5. Caracterización de los productos de corrosión por DRX	219
4.3.6. Conclusiones parciales	221
4.4. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS	224
4.4.1. Ensayos gravimétricos	224
4.4.2. Ensayo de microdureza Vickers	234
4.4.3. Caracterización de los productos de oxidación	237
4.4.4. Caracterización de los productos de oxidación por DRX	255
4.4.5. Estudio de la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación	258
4.4.6. Caracterización superficial por XPS	269
4.4.7. Conclusiones parciales	287
5. CONCLUSIONES	291
6. BIBLIOGRAFÍA	297



1. INTRODUCCIÓN

“La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y, por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos.”

Albert Einstein



1.1. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

1.1.1. Generalidades

El concepto de material compuesto de matriz metálica (MCMM) surgió en los años 60, estableciéndose la siguiente definición:

“Material polifásico fabricado artificialmente, que contiene una fase metálica continua o matriz y un refuerzo químicamente diferente, siendo las propiedades obtenidas superiores a las de los componentes por separado”.

En las últimas décadas la investigación sobre este tipo de materiales ha avanzado considerablemente debido a la necesidad de diseñar nuevos materiales capaces de satisfacer las condiciones, cada vez más exigentes, en diversos sectores de la industria en los que los materiales tradicionales no logran responder adecuadamente.

Desde el año 1971 se han publicado unas 500 patentes sobre MCMM, de las cuales un 50% se han producido durante los últimos 10 años. Actualmente, se estima que estos materiales mueven unos 180 millones de euros a nivel mundial, un 14% más que en el año 1999.

Por tanto, queda claro en este caso que el avance producido en la investigación ha sido secundado a nivel comercial y que este desarrollo no ha disminuido durante los últimos años, sino todo lo contrario. A modo de ejemplo, la figura 1 muestra el aumento de consumo de este tipo de materiales durante los últimos cinco años en diferentes aplicaciones industriales.

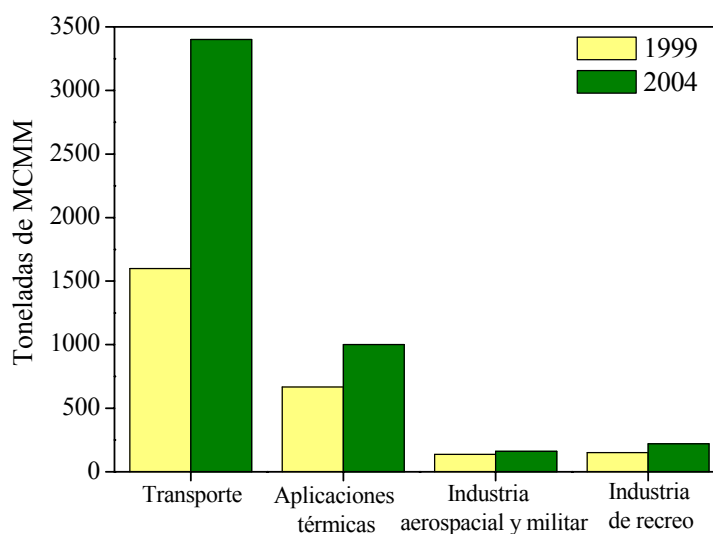


Fig. 1 - Fabricación mundial de MCMM en el año 1999 y en el 2004.

La clasificación de este tipo de materiales se suele realizar en función de la naturaleza de la matriz y la geometría del refuerzo. De este modo la matriz puede estar basada en metales de transición (Co, Fe, Ni, etc.) o en aleaciones ligeras (Al, Ti y Mg), siendo los MCMM basados en aleaciones de aluminio los que mayor atención han recibido en los últimos años debido a su atractiva baja densidad, alta resistencia y rigidez, bajo coeficiente de expansión térmica, amplio rango de aleaciones, numerosas posibilidades de tratamiento térmico y un procesado bastante flexible.

El titanio y el magnesio se utilizan en menor medida, debido al elevado coste y extremada reactividad del primero y a la pobre resistencia a la corrosión del segundo.

En cuanto al refuerzo, que puede constituir del diez al setenta por ciento del volumen total del material, puede ser continuo (fibra larga) o discontinuo (fibra corta, monofilamento, whiskers o partículas).



Los primeros trabajos se centraron en los MCMM con refuerzo continuo, ya que con una alineación adecuada de las fibras se consigue una mejora significativa en las propiedades mecánicas [1].

Sin embargo, debido tanto al coste de las fibras como a la complejidad de las rutas de fabricación, la investigación se ha ido centrando más en el desarrollo de los materiales compuestos con refuerzo discontinuo, que a pesar de tener una resistencia menor, pueden diseñarse para que tengan un comportamiento isotrópico o anisotrópico y, además, son mucho más baratos y versátiles [2]. De este modo, actualmente hay más empresas dedicadas a desarrollar este tipo de materiales tal y como muestra la figura 2.

FL→ Fibra larga; *FC*→ Fibra corta; *MF*→ Monofilamento; *W*→ Whiskers;
P→ Partículas

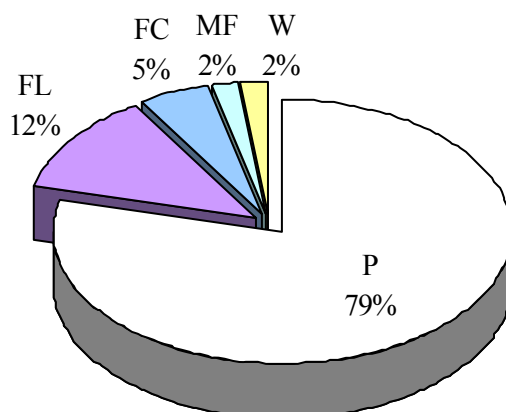


Fig. 2 - Porcentaje de empresas que utilizan los distintos tipos de refuerzo.

Refuerzos típicos en forma de partículas son la mica, óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3), carburos (TiC , B_4C , SiC , TaC , WC), nitruros (Si_3N_4 , ZrN , TiN) e intermetálicos (sistemas Ni-Al y Fe-Al), aunque los más utilizados con las aleaciones de aluminio son el grafito, la alúmina y el carburo de silicio [3-7].



Cuando se elige el tipo de refuerzo deben tenerse en cuenta algunos factores como por ejemplo:

a) Aplicación

- ✓ *Estructural:* interesa un refuerzo de elevada resistencia y baja densidad. Es importante evitar partículas con formas angulosas, ya que favorecen la concentración de tensiones y reducen la ductilidad.
- ✓ *Térmica:* es importante conocer la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica del refuerzo, el cual puede influir en la resistencia del material.

b) Ruta de fabricación

- ✓ *Metalurgia de polvos:* en este tipo de procesos se mezcla el polvo de la aleación que va a constituir la matriz del material compuesto con las partículas de refuerzo. Por este motivo es necesario controlar la relación de tamaños entre partículas para conseguir una mezcla homogénea.
- ✓ *Metal fundido:* es importante conocer las posibles reacciones entre la matriz y el refuerzo y también evitar segregaciones producidas por la acción de la gravedad.

c) Coste

- ✓ *Disponibilidad:* el refuerzo elegido debe estar disponible en cantidad, tamaño y forma para no encarecer el producto final.

Resumiendo, existe un amplio rango de matrices y refuerzos que permiten obtener una gran variedad de propiedades físicas y mecánicas. Así los materiales compuestos consiguen:



- *Aumento de la resistencia y rigidez específicas*
- *Aumento de la resistencia al impacto*
- *Reducción de la sensibilidad a cambios de temperatura*
- *Aumento de la resistencia al desgaste*
- *Excelente conductividad eléctrica y térmica*

Estas ventajas unidas a una elevada versatilidad en el diseño de los MCMM hacen de estos materiales una alternativa bastante atractiva frente a los materiales convencionales.

1.1.2. Materiales compuestos de matriz de Al-Si reforzados con carburo de silicio en forma de partículas (SiCp)

1.1.2.1. Generalidades

La mayoría de MCMM, tanto en investigación y desarrollo como en varias aplicaciones industriales, son tanto de base aluminio como de sus aleaciones. El 85-90% de las piezas que actualmente se fabrican por moldeo están basadas en las aleaciones Al-Si [8]. Esto se debe principalmente a que poseen excelente resistencia al desgaste, bajo coeficiente de expansión térmica, elevadas propiedades mecánicas en un amplio rango de temperaturas, buena fluidez y pequeño cambio de volumen en la transición líquido-sólido.

Existen muchos factores que influyen en la calidad de las aleaciones de Al-Si. Principalmente, interesa controlar la microestructura y la composición para obtener unas óptimas propiedades mecánicas. Dentro de los factores microestructurales están el tamaño de grano, el mayor o menor espacio interdendrítico y la morfología del silicio eutéctico; normalmente se recurre a adiciones de estroncio para mejorar estos



aspectos [9]. En todo caso, cabe resaltar que los materiales preparados por moldeo, son microestructuralmente más heterogéneos que los preparados por forja.

Respecto a la composición, se suelen adicionar pequeñas cantidades de elementos como el magnesio que mejoran la mojabilidad, y también cobre y níquel para aumentar la resistencia, maquinabilidad y conductividad térmica a expensas de una reducción de la ductilidad y de la resistencia a la corrosión.

Debido a las ventajas que presentan estas aleaciones habitualmente se emplean en la industria del automóvil, especialmente para cilindros, pistones, válvulas, etc. [10]. Aunque, al tratarse de piezas sometidas a un fuerte desgaste, sobre todo si existe poco lubricante, en los últimos años se han incorporado partículas de refuerzo a la matriz de Al-Si para alargar el tiempo de vida útil de estas piezas. Los refuerzos más comúnmente empleados son el carburo de silicio (SiC) y el óxido de aluminio (Al_2O_3). Sus principales propiedades pueden verse en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del SiC y Al_2O_3 en forma de partículas.

Refuerzo	Módulo elástico (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Coefficiente de expansión térmica (K ⁻¹)	Calor específico (J/kg·K)	Conductividad térmica (W/m·K)
SiC	420-450	3,2	$4,3 \cdot 10^{-6}$	840	10-40 (1100°C)
Al_2O_3	380-450	3,96	$7,0 \cdot 10^{-6}$	1050	5-10 (1000°C)

El mayor interés lo recibe el carburo de silicio, ya que, además de proporcionar al material compuesto alta resistencia y elevado módulo elástico, existe una amplia gama de tamaños (1-30 μm) y estructuras (α -SiC y β -SiC) a un coste muy bajo [11]. Además proporciona una buena resistencia al desgaste a temperatura ambiente y una elevada resistencia mecánica a elevadas temperaturas (260°C) [12].



Recientemente, ha aparecido una nueva familia de refuerzos en forma de partículas. Se trata de los compuestos intermetálicos basados en los sistemas Ni-Al y Fe-Al principalmente [13]. Además de una mejora en las propiedades mecánicas se consigue aumentar la resistencia al desgaste y a la corrosión. Sin embargo, su uso se encuentra limitado por su elevada reactividad con la matriz metálica [14].

1.1.2.2. Fabricación

A pesar de las excelentes propiedades mecánicas de los MCMM su uso se ha limitado durante muchos años debido a los elevados costes de fabricación. Aunque, actualmente se están abaratando gracias a la mejoras en la fabricación del refuerzo y en las técnicas de procesamiento de estos materiales.

En la figura 3 se muestra que, normalmente, los MCMM necesitan dos etapas para obtener una pieza con forma y propiedades finales. En la primera fase del procesamiento se obtiene una preforma a partir de las materias primas y, posteriormente, en una etapa de consolidación final el material adquiere todas sus prestaciones.

En el mercado actual los procesos en estado líquido son los que más se utilizan gracias a una serie de ventajas: pueden emplearse los mismos equipos que para los materiales sin reforzar; se pueden fabricar piezas con geometrías relativamente complejas; el metal fundido es más económico y manejable que los polvos empleados en los procesos en estado sólido, etc. A modo de ejemplo, algunas de las compañías que actualmente fabrican MCMM a gran escala por vía líquida son Duralcan USA, Norsk-Hydro, Lanxide y Comalco. En el caso de los materiales compuestos de matriz de Al-Si reforzados con SiCp la fabricación por vía líquida es la más común, ya que la matriz empleada es muy habitual en las piezas obtenidas por moldeo.

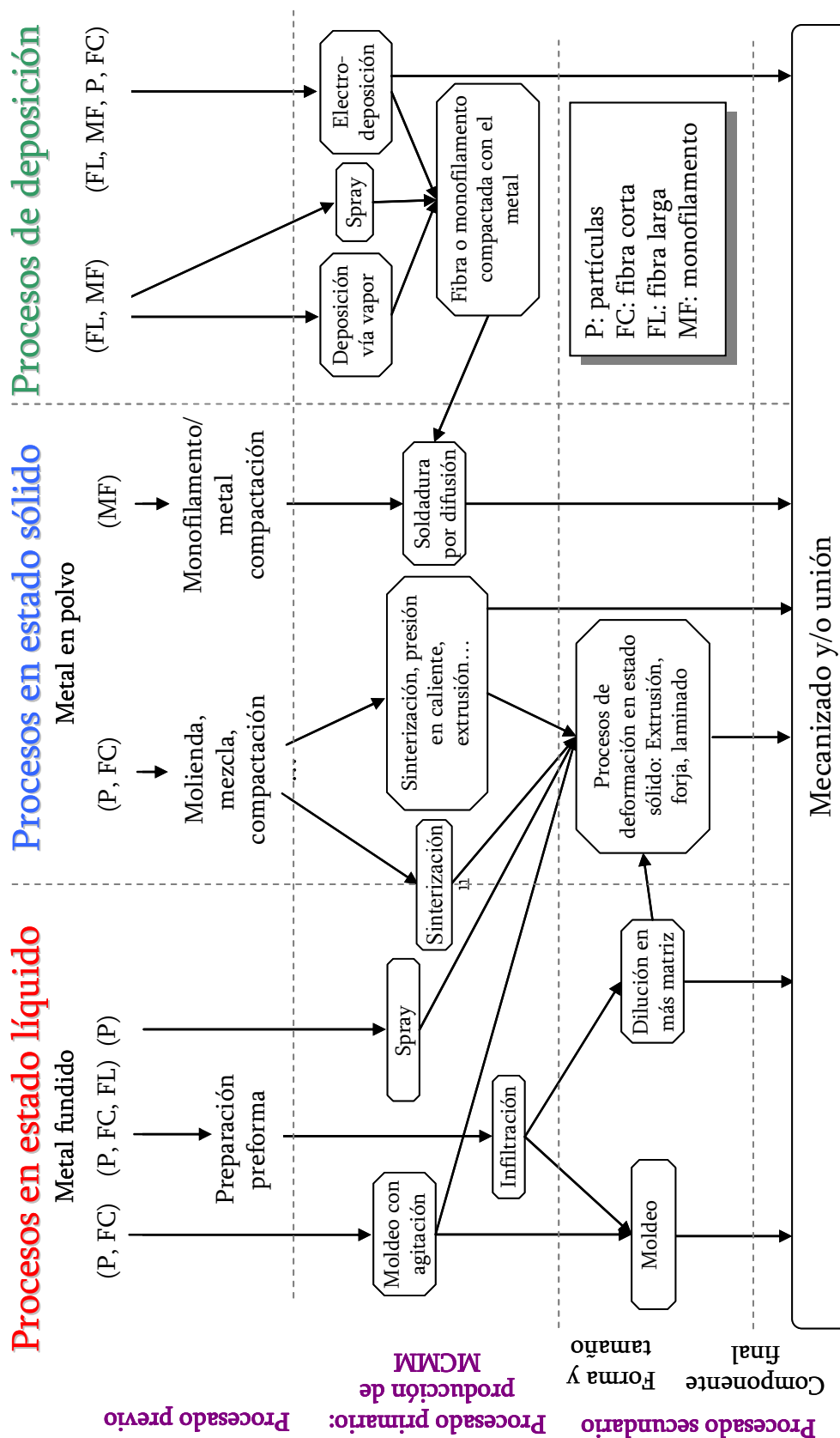


Fig. 3– Procesos de fabricación de materiales compuestos de matriz metálica.

Así por ejemplo, los materiales compuestos empleados en este trabajo se fabricaron mediante la técnica que se muestra en la figura 4 denominada “*Pressure die casting*” (Moldeo por infiltración a presión), históricamente conocida por ser la más barata para la fabricación a gran escala [15].

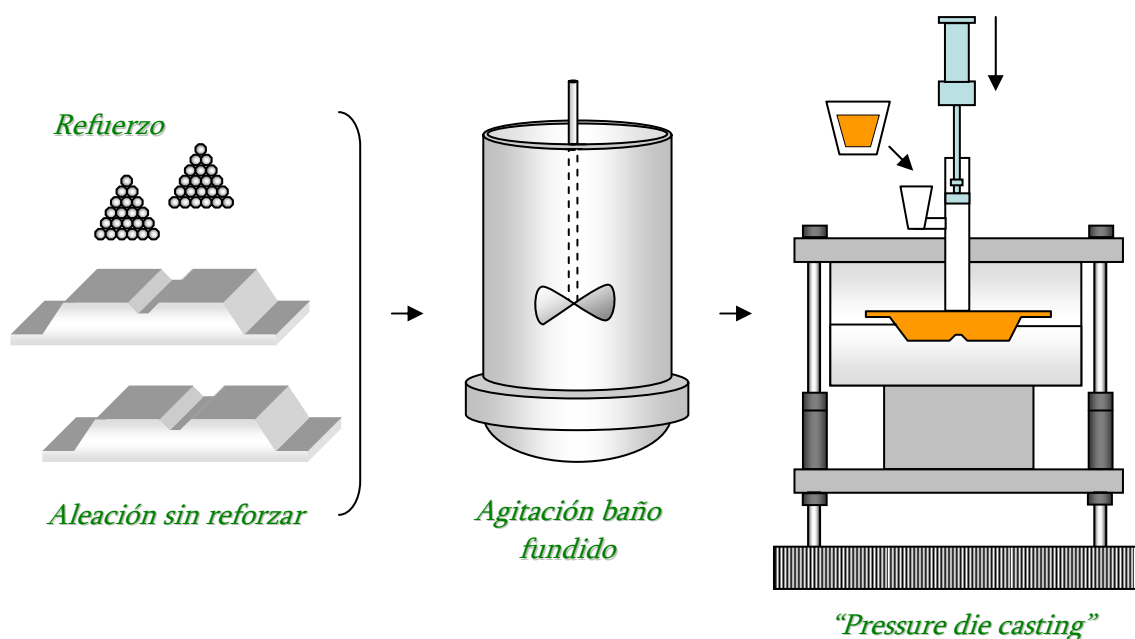


Fig. 4 - Esquema de fabricación mediante moldeo por infiltración a presión.

Al tratarse de una técnica en la que se emplean moldes metálicos, la solidificación ocurre rápidamente favoreciéndose la distribución homogénea del SiC. Además permite la fabricación de piezas relativamente grandes y de difícil geometría trabajando a presiones relativamente bajas (por debajo de 15 MPa).

Otras ventajas que presenta esta técnica de fabricación son:

- ✓ La porosidad de las piezas es menor que en la aleación sin reforzar.
- ✓ Mejor distribución de las partículas en comparación con otras técnicas de moldeo.



- ✓ El tiempo de moldeo es menor debido a la menor cantidad de calor generado, ya que se trabaja con menor cantidad de metal fundido. Esto implica un mayor nivel de producción y un menor coste.
- ✓ Las propiedades mecánicas obtenidas son superiores a la de los materiales obtenidos por técnicas similares.

Sin embargo, la introducción del refuerzo conlleva inevitablemente una serie de desventajas.

- ✓ La viscosidad del baño aumenta, siendo mayor la energía necesaria para la agitación.
- ✓ La agitación mediante gases no es recomendable, ya que dificultaría la distribución uniforme de las partículas.
- ✓ El mecanizado es más difícil de realizar en comparación con las piezas sin reforzar. (Es indispensable el uso de discos de diamante para poder trabajar con este tipo de materiales).

Por tanto, fabricar este tipo de materiales siempre será más caro que fabricar los equivalentes sin refuerzo. Si bien es cierto, que a nivel comercial no van a competir directamente con las aleaciones de aluminio sino con materiales como el hierro, el acero o el titanio, por lo que su aplicación sí que es factible.

1.1.2.3. Propiedades

Combinando matrices y refuerzos que exhiban propiedades apropiadas, se pueden obtener mejoras importantes en la resistencia, modulo elástico, tenacidad de fractura, densidad, etc. Por tanto, los MCMM suponen una gran ventaja desde el punto de vista del diseño, ya que pueden obtenerse materiales con unas propiedades



adecuadas para una aplicación determinada. Desgraciadamente, todavía no se conocen con exactitud cuales son las variables que afectan a propiedades como la resistencia a la fatiga, la fluencia, el desgaste, la corrosión a elevadas temperaturas, etc.

En muchos casos, la clave del control de estas propiedades depende en parte del éxito en la selección del refuerzo:

- *Modulo de elasticidad:* los refuerzos cerámicos discontinuos de alto módulo elástico producen un aumento de la rigidez. Aunque no aumenta de forma lineal con la fracción de volumen de refuerzo.

- *Límite elástico:* la adición de refuerzo discontinuo en un 5% o más, produce un aumento del límite elástico en una gran variedad de aleaciones de aluminio. En general refuerzos de pequeño tamaño propician altos valores en esta propiedad.

- *Resistencia a la tracción:* depende de la relación entre dimensiones, fracción en volumen y distribución del refuerzo, de la aleación base, de los tratamientos térmicos y de la unión refuerzo-matriz.

- *Resistencia a la fatiga:* es una de las características que hacen atractivos a los MCMM, aunque no se conocen muy bien los factores de los cuales depende.

- *Ductilidad:* se trata de la mayor limitación que presentan este tipo de materiales, ya que la introducción del refuerzo siempre disminuye la ductilidad.

Clásicamente, tanto en investigación como en industria, las propiedades mecánicas han recibido la mayor atención, ya que suelen ser el principal requisito



que se les exige a los materiales compuestos. Sin embargo, en los últimos años, ha aumentado el interés por controlar características como el coeficiente de expansión térmica, la conductividad térmica y la resistencia a la abrasión y al desgaste [16]:

- *Coeficiente de expansión térmica:* depende de la fracción en volumen de refuerzo así como de su morfología y distribución en la aleación base.

- *Conductividad térmica:* depende principalmente de la fracción y distribución del refuerzo.

- *Resistencia a la abrasión y al desgaste:* depende de la naturaleza de las partículas, así por ejemplo, materiales con grafito sufren menos desgaste que aquellos reforzados con SiC o Al₂O₃.

En la tabla 2 se muestra la variación de propiedades tanto mecánicas como físicas que experimenta una aleación de aluminio obtenida por moldeo al añadirle refuerzo.

Tabla 2. *Propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los materiales compuestos de matriz de Al, de la serie A3xx, con 10 y 20% vol. de partículas de SiC.*

Propiedad	A361	A360/10p	A360/20p	A380/10p	A380/20p
Dureza (HV)	60	65	95	129	150
Alargamiento (%)	3,5	1,2	0,4	1,2	0,4
Módulo elástico (GPa)	71,0	86,2	98,6	105,8	113,8
Densidad (g/cm ³)	2,68	2,71	2,77	2,76	2,82
C. Eléctrica (% IACS) a 22°C	36,1	34,2	26,4	22,0	20,5
C. Térmica (cal/cm·s·K)	0,349	0,360	0,442	0,296	0,353
Coef. Expansión térmica (10 ⁻⁶ /K) a 50°C	20,9	20,7	17,5	19,3	16,9



1.1.2.4. Aplicaciones

El principal soporte de los MCMM procede de la industria aeroespacial, ya que interesa obtener un material con unas propiedades adecuadas independientemente del coste de fabricación. Recientemente la industria automovilística, electrónica y de recreo han incorporado los MCMM reforzados con partículas debido a las excelentes propiedades mecánicas y físicas que presentan tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas, y también gracias al abaratamiento de los procesos de fabricación y técnicas de mecanizado. En la figura 5 se muestran algunas de las aplicaciones de materiales compuestos de matriz de Al-Si reforzados con SiCp.

a) Industria aeronáutica y aeroespacial

Las principales propiedades requeridas son; elevada resistencia y rigidez y bajo peso. También se busca mejorar el rendimiento a elevadas temperaturas y aumentar el tiempo de vida útil. Por tanto, los MCMM son buenos candidatos para este tipo de aplicaciones tal y como lo demuestran los siguientes ejemplos:

- ✓ Tren de aterrizaje y alerones en el avión de combate F-16; piezas de la turbina para los motores del Boeing 777; rotor del helicóptero Eurocopter EC120; piezas para el telescopio Hubble, etc.

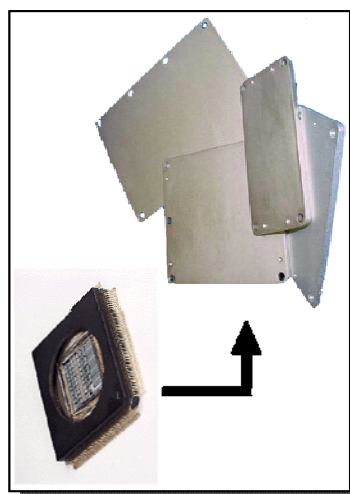
b) Industria de la automoción

Dentro de la industria del automóvil se están realizando grandes esfuerzos para reducir el coste de fabricación y mecanizado de los MCMM con el objetivo de aumentar el campo de aplicación de este tipo de materiales, ya que presentan una serie de ventajas muy interesantes para el automóvil:



- Tren de aterrizaje del F-16 Fighter

- Bielas, pistones, discos de freno, etc. (Lotus Elise)



- Substratos para disipadores de calor



- Cuadros de las bicicletas

Fig. 5 – Ejemplos de aplicaciones de los materiales compuestos de matriz de Al-Si reforzados con SiCp.



- ✓ Reducción de peso, especialmente en partes del motor. Ahorro de combustible, reducción de emisiones, ruido y vibraciones.
- ✓ Mejora en la resistencia al desgaste y en lubricación.
- ✓ Elevada resistencia y rigidez, aumenta la durabilidad de la pieza o permite condiciones de trabajo más extremas.
- ✓ Menor coeficiente de expansión térmica y mayor conductividad térmica.

El uso de materiales compuestos de matriz de aluminio en componentes de frenos, especialmente los discos, está suscitando un gran interés [17]. Ya que, el peso de un disco de freno puede reducirse en un 40 ó 60% si se sustituye la fundición convencional por un MCMM adecuado y por otra parte, la elevada conductividad térmica del aluminio reforzado con SiC, hasta tres veces mayor, proporciona ventajas adicionales en su incorporación a los sistemas de frenado. Se estima que la producción de discos de materiales compuestos pase de las 360.000 unidades fabricadas en el año 1999 a 800.000 en el 2008; y ya son numerosas las compañías que han incorporado estos discos de frenos a sus modelos: Volkswagen Lupo, Toyota RAV 4EV, Chrysler Plymouth Prowler, General Motors EV-1, Ford Prodigy, Lotus Elise, Metro de Copenhagen, BMW, Volvo, Fiat, Mitsubishi, etc. Algo similar ocurre con las piezas del motor: Porsche 911 y Boxter, Toyota Celica, Honda Prelude y Acura NSX, Chevrolet Corvette, etc.

Estas aleaciones sin embargo no pueden utilizarse en las zonas de mayor responsabilidad del motor, donde las condiciones de trabajo son muy severas y las propiedades de resistencia al desgaste, la fatiga y la fluencia del material son muy importantes, de modo que la mayoría de los fabricantes introducen fundición convencional en esta zona. Aunque, algunos MCMM ofrecen la posibilidad de sustituir esta fundición con el consiguiente ahorro de peso y ya se están utilizando



comercialmente aunque su rendimiento económico a largo plazo no se ha contrastado suficientemente.

A pesar del gran número de aplicaciones que se han encontrado para los MMCM en la industria del automóvil es importante tener en cuenta varias dificultades que deberán ser superadas antes de la introducción a gran escala de estos materiales:

- ✓ Deben desarrollarse técnicas que permitan un mecanizado rápido y barato y debe mejorarse la ductilidad y la tenacidad.
- ✓ El mayor coste del material compuesto en relación con el material sin reforzar.
- ✓ Falta de datos en cuanto a diseño.
- ✓ Perfeccionar y aplicar la tecnología del reciclado de MCMM. (Actualmente el reciclado de materiales de aluminio es una actividad rentable ya que se consigue ahorrar hasta el 95% de la energía al producirlo a partir de chatarra. En el sector de automoción ya se consigue reciclar el 90% del aluminio utilizado de modo que esta actividad da respuesta a dos importantes problemas del mundo actual, es buena para el medio ambiente y es económica).

c) Industria electrónica

Al igual que en los casos anteriores, el mercado de los MCMM en este campo mejorará con la evolución de los métodos de fabricación y mecanizado. De todas formas, se sabe que los materiales compuestos aplicados en ensamblajes electrónicos, lasers y ordenadores pueden trabajar a mayores temperaturas y con mejor eficiencia comparados con los materiales electrónicos convencionales.



Además el sistema Al/SiC ofrece una combinación de propiedades únicas para aplicaciones electrónicas, ya que posee una elevada conductividad térmica y con elevadas fracciones volumétricas de partículas de carburo de silicio se puede conseguir un coeficiente de expansión térmica compatible con el del sustrato. Otras ventajas son su reducido peso, lo que le hace apropiado para equipos portátiles y otras aplicaciones sensibles al peso.

d) Industrias para aplicaciones en ocio

La utilización de los MCMM se ha evaluado para muchas aplicaciones en diferentes tipos de equipos deportivos, como por ejemplo palos de golf, componentes para bicicletas (cuadro, corona, etc.), raquetas de tenis..., siendo difícil saber la importancia real de los MCMM en estas aplicaciones, pues en este sector es común aplicar estos materiales más por una estrategia comercial que propiamente por las ventajas técnicas.

1.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ DE ALUMINIO REFORZADOS CON SiCp

Los materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo discontinuo tienen un elevado potencial para aplicaciones estructurales debido a sus excelentes propiedades mecánicas combinadas con una baja densidad. En este tipo de aplicaciones la resistencia a la corrosión es un parámetro de vital importancia que hasta la fecha no se le ha prestado mucho interés, ya que en este tipo de materiales priman las propiedades mecánicas [18].

Muchas de las propiedades de los MCMM resultan de la combinación de las del refuerzo y de la matriz, pudiendo ser estimadas muchas veces por la regla de las



mezclas. Sin embargo, la resistencia a la corrosión no está gobernada por esta regla y por tanto puede ser significativamente diferente de lo que cabría esperar a partir del comportamiento a la corrosión de los constituyentes por separado. El efecto del acoplamiento galvánico de diferentes materiales debe ser considerado y también la naturaleza de la intercara entre el refuerzo y la matriz. Contaminantes microestructurales y residuos procedentes de la fabricación también pueden afectar significativamente en la corrosión. Por tanto, la selección de los constituyentes y el diseño de los métodos de fabricación deben considerarse.

Previamente al estudio de la corrosión de los materiales compuestos de aluminio, conviene tener en cuenta el comportamiento del aluminio y sus aleaciones frente a la corrosión, para así poder analizar de forma más precisa el efecto de la adición del refuerzo en la resistencia a la corrosión de estos materiales.

1.2.1. Corrosión del aluminio y sus aleaciones

El aluminio es un metal altamente reactivo y dentro de los metales con aplicaciones estructurales solamente el berilio y el magnesio tienen una reactividad mayor. La alta resistencia a la corrosión que presenta se debe a la formación de una película compacta y adherente de óxido sobre su superficie, que es capaz de regenerarse inmediatamente en la mayoría de ambientes.

Así por ejemplo, para superficies recién desbastadas en pocos minutos se forma una capa inicial de óxido de aluminio de 1 nm de espesor con una alta capacidad de protección y que puede llegar a alcanzar varias decenas de nanómetros con el paso de los años si se encuentra en contacto con la atmósfera.



El carácter compacto y adherente se debe a que tiene un volumen molecular aproximado de 1,5 veces el del aluminio, por lo que está en un estado de compresión y puede resistir una cierta deformación del sustrato sin romperse.

El espesor de esta película aumenta en presencia de aire húmedo llegando a existir dos tipos de capas. Una capa interna compacta y amorfa, cuyo grosor viene dado en función de la temperatura del entorno independientemente de que el aluminio esté expuesto a oxígeno, aire seco o aire húmedo. Y por encima de esta capa interna, hay una capa más gruesa y permeable formada por un óxido hidratado, cuya morfología depende principalmente de la temperatura [19].

La mayoría de interpretaciones sobre procesos de corrosión han sido desarrolladas en términos de las propiedades químicas de estas dos capas de óxido. Por tanto, el proceso de corrosión vendrá dado en función de la estabilidad de esta capa pasiva, la cual viene reflejada por el diagrama de Pourbaix, según el cual, el aluminio permanece pasivado o protegido por esta película en el intervalo de pH entre 4 y 8,5 siendo únicamente posibles fenómenos de corrosión localizada (picaduras y corrosión intergranular). Fuera de dicho intervalo, la capa de óxido se disuelve por corrosión uniforme, resultando más grave en medio ácido que en medio alcalino.

Estos límites de pH pueden variar con la temperatura, con la naturaleza específica del óxido presente y por la presencia de sustancias que puedan formar complejos con el aluminio. Fuera de estos límites, medios ácidos y alcalinos, el aluminio se corroe debido a que su óxido se disuelve dando lugar a iones Al^{3+} inicialmente e iones AlO_2^- posteriormente [20].

Sin embargo, el fenómeno de corrosión más importante para el aluminio y sus aleaciones no es el ataque generalizado sino la corrosión por picadura, ya que el



ataque se localiza en un área muy reducida profundizando con mucha mayor rapidez.

Este tipo de ataque sólo se produce cuando el material opera a un potencial (potencial de corrosión, E_{corr}) superior a un cierto valor crítico, que se conoce como potencial de picadura (E_{pic}), por debajo del cual la picadura pierde su actividad. Su valor depende de varios factores: tipo de anión agresivo y su concentración, composición del material metálico, pH, temperatura y geometría de la superficie.

Normalmente el anión agresivo es un ión haluro, concretamente el ión Cl^- , muy habitual en aplicaciones próximas al agua de mar, ya que con otro tipo de aniones no se produce el desarrollo de picaduras debido a que no se llega a superar el potencial de picadura.

El mecanismo de ataque por picadura se suele dividir en las siguientes cuatro fases:

1. Procesos que ocurren en la capa pasiva que está en contacto con el medio.
2. Procesos en el interior de la capa pasiva.
3. Formación de picaduras metaestables por debajo del potencial de picadura que se repasan al poco tiempo.
4. Crecimiento de picaduras estables por encima del potencial de picadura.

Las dos primeras etapas conllevan la rotura de la capa protectora y dependen principalmente de la composición y estructura de la capa de óxido, de la composición del electrolito y de la temperatura. Sin embargo, el mecanismo por el cual se produce



esta rotura no es del todo conocido existiendo diferentes justificaciones al respecto [21].

Así por ejemplo, algunos autores han tratado de relacionar la susceptibilidad a la corrosión por picadura con las propiedades eléctricas de la capa pasiva [20]. Esto se puede justificar mediante un modelo de defectos puntuales, según el cual se asume que los iones cloruro se incorporan a la capa pasiva ocupando vacantes aniónicas, disminuyendo su número y aumentando el de vacantes catiónicas. De tal forma que cuando se acumulan suficientes vacantes catiónicas se produce la rotura de la capa protectora.

Por tanto, este mecanismo explica la picadura por incorporación del cloruro en la capa pasiva. Otras hipótesis sugieren que los iones cloruro se adsorben sobre la película de óxido favoreciendo su posterior rotura [22]. En cualquier caso, está claro que los iones Cl^- participan directamente en la formación de picaduras.

Por otro lado, se ha establecido la existencia de dos tipos de picaduras: estables y metaestables en función del potencial aplicado. A potenciales inferiores pero próximos al potencial de picadura nuclean y crecen picaduras metaestables que pueden ser repasivadas en pocos segundos. Su nucleación aumenta con la concentración de anión Cl^- y con la polarización anódica hasta el potencial de picadura.

Superado este potencial las picaduras se convierten en estables y se favorece su crecimiento. Su valor define, por tanto, el potencial máximo al que puede operar un material sin que se formen picaduras de carácter estable y se favorezca la propagación del ataque hacia el interior del material.



Respecto a los procesos químicos involucrados en la picadura se sabe que en el interior de ésta se forma una sal durante el periodo de crecimiento de la picadura. Lo que no está tan claro es la composición de dicha sal, ya que algunos autores hablan de AlCl_3 y otros de oxiclорuros $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ y $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ [20].

Respecto al pH en el interior de la picadura se han realizado diferentes medidas obteniéndose valores comprendidos entre 1 y 3 debido a los protones generados por la hidrólisis de los cationes Al^{3+} [23]. Mientras que alrededor de la picadura se ha observado un aumento del pH debido a los OH^- generados por la reacción de reducción del oxígeno.

1.2.2. Influencia de los elementos aleantes en la corrosión

Los principales elementos de aleación en las aleaciones de aluminio son el Cu, Si, Mg, Zn y Mn y en menores porcentajes existen frecuentemente como impurezas o aditivos, el Fe, Cr y Ti y para aleaciones especiales Ni, Co, Ag, Li y Be.

Su adición favorece la formación de compuestos intermetálicos como fases secundarias precipitadas que permiten obtener unas determinadas propiedades mecánicas o que simplemente actúan como impurezas, afectando en cualquier caso al comportamiento frente a la corrosión del material. Dependiendo de la composición de la aleación estos compuestos intermetálicos pueden variar (Tabla 3).



Tabla 3. Ejemplos de compuestos intermetálicos presentes en aleaciones de aluminio.

Aleación	Compuestos intermetálicos
1xxx	Al_3Fe , $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$, Al_6Fe
2xxx	Al_2Cu , $\text{Al}_2\text{CuMg(S)}$, Al_3Zr , $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
3xxx	$\text{Al}_6(\text{Fe,Mn})$, $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$
4xxx	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$, $\text{Al}_{12}\text{Si(Fe,Mn)}_3$
5xxx	Mg_2Al_3 , Mg_2Si , $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$, $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$
6xxx	$\text{Mg}_2\text{Si}(\beta)$, $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$
7xxx	MgZn_2 , Mg(Zn,Cu,Al)_2 , Al_2CuMg , $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$, $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Mg_2Si
8xxx	Al_3Li , Al_2CuLi , Al_2LiMg , Al_2CuMg

El comportamiento de estos compuestos depende principalmente de la diferencia de potencial entre ellos y la matriz, de este modo, aquellas fases que son electroquímicamente más nobles que la matriz juegan el papel de cátodos mientras que la matriz circundante se disuelve al actuar como ánodo. Algunos de estos compuestos intermetálicos disminuyen significativamente la resistencia al ataque localizado, especialmente aquellos que contienen cobre y/o hierro debido a su marcado carácter noble.

Por tanto, debido a la naturaleza electroquímica de la mayoría de procesos de corrosión, es de vital importancia conocer los potenciales de corrosión de las diferentes aleaciones de aluminio y dentro de una aleación los diferentes potenciales de corrosión de las fases presentes. Así por ejemplo, Buchheit [24] calculó valores de potencial para varios compuestos intermetálicos sumergidos en NaCl con el fin de poder hacer predicciones sobre la formación de celdas galvánicas en aleaciones de aluminio.



Por otra parte, Nisancioglu [25], demostró que compuestos intermetálicos ricos en Fe, tales como Al_3Fe , $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ y $\delta\text{-AlFeSi}$ actúan como zonas catódicas donde se produce la reducción del oxígeno. Y al igual que Golubev [26] también encontró que para potenciales próximos a E_{corr} se produce la disolución selectiva del aluminio enriqueciéndose en hierro los cristales de Al_3Fe . También observó que la presencia de Mn o Si en estos compuestos reduce el efecto del hierro sobre las reacciones anódicas y catódicas.

En los compuestos intermetálicos con cobre, Mazurkiewicz [27] observó que, a pesar de su carácter catódico, el Al_2Cu se disolvía formando Al^{3+} y Cu^{2+} , con posterior reducción de este último sobre la superficie de la aleación dando lugar al proceso de corrosión un carácter autocatalítico que acelera la degradación del material.

Buchheit [28] estudió el comportamiento de dos tipos de intermetálicos presentes en la aleación AA2090, encontrándose dos tipos de picaduras. Las del primer tipo estaban asociadas a la disolución del compuesto intermetálico Al_2CuLi , mientras que las del segundo tipo se debían a la disolución de la matriz próxima al compuesto intermetálico AlCuFe .

Hay otros muchos compuestos intermetálicos que parecen no tener ningún efecto sobre la corrosión, como por ejemplo AlMgMn , AlMnCr y AlMnSi los cuales no son catódicos respecto a la matriz. Sin embargo, se espera que sean zonas preferentes para la aparición de picaduras, ya que la disolución de estas partículas produciría pequeñas oquedades donde se puede producir la concentración de especies agresivas.

El silicio está presente como fase secundaria en aleaciones de forja de la serie 4xxx y en aleaciones de moldeo de las series 3xx.x y 4xx.x. El silicio es catódico respecto a



la matriz rica en aluminio por varios cientos de milivoltios. Sin embargo los efectos en la corrosión son mínimos debido a la baja densidad de corriente como resultado de una alta polarización de las partículas de silicio.

Las aleaciones 3xx.x están fuertemente influenciadas por el contenido en cobre, el cual alcanza hasta el 5% en algunos casos, ya que favorece la formación de compuestos intermetálicos fuertemente catódicos con respecto a la matriz. También es habitual encontrar níquel en estos compuestos intermetálicos, el cual tiene, al igual que el cobre, un elevado carácter noble, ya que en las aleaciones 3xx.x se suele añadir para mejorar el comportamiento en aplicaciones a elevadas temperaturas.

Algunos autores justifican la aparición de picaduras por una alcalinización localizada alrededor de los compuestos intermetálicos con comportamiento catódico respecto a la matriz [25], ya que para un pH por encima de 8,5 la capa pasiva se disuelve. Además la reducción catódica se confina en la proximidad de estas áreas ya que la capa pasiva que exhibe el aluminio presenta baja conductividad electrónica.

Por tanto, aún son necesarios más estudios sobre el tema, ya que por lo visto no basta con conocer el carácter electroquímico de los compuestos intermetálicos, sino que también existen otros factores, como la geometría de estas fases secundarias, que puede influir notablemente en la susceptibilidad a la picadura de la aleación y que no se ha tenido muy en cuenta hasta el momento [29].

1.2.3. Resistencia a la corrosión de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con SiCp

Las primeras publicaciones sobre la corrosión de MCMM aparecieron a finales de los años 60, concretamente sobre aleaciones de aluminio reforzadas con boro, pocos



años después se empezó a publicar sobre los materiales Al/Gr y Al/Al₂O₃ y no fue hasta los años 80 cuando se empezó a publicar sobre la corrosión de aleaciones de aluminio reforzadas con SiC. Por tanto, se trata de un tema de investigación relativamente reciente que, si bien es cierto, ha dado lugar a un gran número de publicaciones debido al enorme interés que suscita este tipo de materiales [30-32].

Todos estos materiales han sido típicamente diseñados para obtener una mejora de propiedades mecánicas pero no para ser resistentes a la corrosión, consecuentemente, algunos de estos materiales poseen muy baja resistencia a la corrosión en ambientes poco severos debido a que la presencia del refuerzo aumenta la densidad de heterogeneidades y, por tanto, impide la continuidad de la capa de alúmina protectora.

En el caso concreto de los materiales compuestos Al/SiC el ataque localizado por picadura es el fenómeno de corrosión más común [33], probablemente debido a:

- ✓ Los puntos de acumulación de energía residual y los consiguientes campos de deformación que se asociarían a la intercara matriz/refuerzo.
- ✓ La precipitación de aleantes de la matriz para generar fases secundarias; que nucleen preferentemente en las intercaras Al/SiC.
- ✓ La imposibilidad de la formación de una película continua de óxido protector en puntos preferenciales de la superficie, lo cual puede ser consecuencia de los dos casos anteriores y además por la modificación microestructural producida tanto por los tratamientos térmicos como por el procesado.



Probablemente las variables que más interés han recibido por parte de los investigadores para tratar de comprender el mecanismo de corrosión de estos materiales son las siguientes:

a) **Influencia de la naturaleza del refuerzo**

La resistividad del SiC depende de su pureza, variando entre 10^{13} y $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [34]. Por tanto, en soluciones acuosas puede servir como un electrodo inerte para la reducción del protón y/o del oxígeno, por lo que será posible la corrosión galvánica con el aluminio.

Sin embargo, actualmente existe una gran controversia en este aspecto, ya que son muchos los autores que están de acuerdo con la aparición de este par galvánico, que aceleraría y localizaría el proceso de corrosión, mientras que no son menos los que optan por un proceso de corrosión galvánica inapreciable [35].

Esta controversia realmente no es tal si se tiene en cuenta el medio agresivo, porque se ha visto que la aparición de corrosión galvánica solamente se produce en medios clorurados aireados y no en los desaireados. Ya que en estos últimos la reducción de protones por si sola no es capaz de polarizar al composite hasta el potencial de picadura (E_{pic}) siendo necesaria la reacción de reducción de oxígeno para que esto ocurra. Mientras que en medios aireados el potencial de corrosión (E_{corr}) se sitúa muy cercano al E_{pic} , produciéndose la corrosión localizada.

De hecho experimentos en ambos tipos de medios demuestran estas hipótesis, ya que se ha observado que el material compuesto AA2024/SiC/20p se corroe a la misma velocidad que la aleación de aluminio sin reforzar en medios desaireados, y que en medios aireados se corroe un 40% más rápido [36].



Por los resultados obtenidos se ha visto que a mayor tamaño de partícula y mayor fracción en volumen, mayor capacidad para producirse el proceso de corrosión galvánica. Variaciones en la morfología de las picaduras producidas por la variación de las condiciones del entorno también dan más credibilidad de la existencia de corrosión galvánica en estos materiales. Ya que en medios desaireados se forman en toda la superficie, mientras que en medios aireados se observan preferentemente en las intercaras con el refuerzo [37]. Por tanto la corrosión galvánica favorece la aparición de picaduras en estas intercaras.

b) Influencia de la intercara matriz/refuerzo

En la intercara matriz/refuerzo existe una elevada concentración de defectos, lo que favorece la aparición de compuestos intermetálicos en esta zona durante la fabricación. Así por ejemplo, se sabe que para elevadas temperaturas se puede producir la siguiente reacción,



La formación de la fase Al_4C_3 disminuye las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión [38]. Para evitar su formación se pueden emplear aleaciones de alto contenido en silicio, seguir rutas de procesamiento que eviten el contacto prolongado entre el refuerzo y la matriz fundida o aplicar barreras de difusión como recubrimientos sobre el refuerzo que eviten la interacción del refuerzo con la matriz. Además estas barreras favorecen la unión matriz-refuerzo y mejoran el comportamiento mecánico [39].

La resistencia a la corrosión también depende de las condiciones de procesado, ya que estas influyen en la microestructura final. De este modo, la porosidad, la



densidad de dislocaciones y la precipitación de fases secundarias alrededor de las partículas de SiC se ven afectadas por las condiciones de procesado [40].

No es de extrañar que, debido a la gran cantidad de variables que influyen en la corrosión de los MCMM Al/SiC, existan discrepancias en la bibliografía sobre los mecanismos de corrosión que tienen lugar.

Así por ejemplo, en cuanto a las *zonas de aparición de las picaduras*, varios autores mantienen que la intercara Al/SiC no es un área preferencial, mientras otros consideran que dicha región concentra los principales motivos de debilitamiento de la capa protectora, focalizando un ataque mayor [41-43].

Respecto a la *extensión del ataque*, en un principio, es de esperar un menor tamaño de las picaduras debido a la presencia de SiC, que inhibe el crecimiento de las picaduras. Sin embargo, se ha observado que la profundidad de las picaduras es de 2 a 4 veces mayor y que su número es mayor que en el material sin reforzar [44].

La *geometría de las picaduras* en lugar de ser facetada, típica de materiales sin reforzar, es de tipo hemiesférico. Esto se atribuye a la presencia de SiC y a las tensiones residuales provocadas, que favorecen una disolución más rápida [45].

Para los valores de *potencial de picadura*, Monticelli [46] y Modi [47] postulan que la introducción de refuerzo no tiene ninguna influencia, mientras que Trazskoma [44] apunta a que el SiC favorece el proceso de picadura disminuyendo E_{pic} hasta 0,1V y aumentando la velocidad de corrosión de la matriz. Aunque por lo general se ha visto que las partículas de SiC tienen poco efecto en el potencial de picadura.



Otro factor que se ha visto que puede influir en el proceso de corrosión de sistemas Al/SiC es el *tamaño del refuerzo*. Trowsdale [48] concluye que la corrosión localizada parece ser más intensa cuanto mayor es el tamaño del refuerzo y Monticelli [46], afirma que la reducción de tamaño de partícula disminuye la velocidad de corrosión en sistemas Al/SiC.

Como conclusión se puede afirmar que el SiC influye en el comportamiento frente a la corrosión de los MCMM, actuando como lugar preferente para la precipitación de compuestos intermetálicos, durante la fabricación y los tratamientos térmicos, y además impidiendo la formación de una capa compacta, continua y adherente sobre toda la superficie, por lo que, el comportamiento frente a la corrosión de estos materiales siempre es inferior al de la aleación sin reforzar.

1.3. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE MCMM

El progreso tecnológico exige la utilización de materiales a temperaturas cada vez más elevadas, siendo el mecanismo de degradación diferente al de la corrosión electroquímica, ya que no existe, salvo casos excepcionales, una película líquida conductora sobre su superficie, produciéndose reacción química directa entre el material y el gas agresivo [49].

Los factores más importantes a tener en cuenta son la temperatura, la composición y la atmósfera de trabajo, siendo en presencia de aire el caso más común, denominándose oxidación al proceso de corrosión a elevada temperatura. Sin embargo, no siempre resulta sencillo el estudio teórico del fenómeno de corrosión a elevadas temperaturas, ya que en los procesos industriales las atmósferas suelen estar formadas por mezclas de gases que pueden ser oxidantes, sulfurantes o carburantes.



En el caso de la oxidación, desde el punto de vista termodinámico, la formación del óxido se encuentra favorecida para la mayoría de metales de interés tecnológico y más aún con el aumento de la temperatura. Mientras que desde el punto de vista cinético, las leyes habituales son de tipo parabólico o logarítmico en función del carácter protector de la película de productos de corrosión que se genera sobre la superficie del material.

Para aleaciones de aluminio la ley cinética es de tipo parabólica, asociada al crecimiento de una película compuesta inicialmente por MgO y Al_2O_3 que, con el tiempo y la temperatura evoluciona a espinela MgAl_2O_4 , aunque todavía existe controversia sobre su posible existencia [50].

Es sabido que la mayoría de aplicaciones que presentan los materiales compuestos de matriz de aluminio se encuentran en la industria del automóvil (ejes, pistones, válvulas, etc.), donde en ciertas partes del motor la temperatura puede llegar a superar los 400°C [51]. Por tanto, para un mejor diseño de estas piezas es necesario evaluar, además de las propiedades mecánicas, el comportamiento a elevadas temperaturas.

Los estudios realizados sobre la oxidación de materiales compuestos de aluminio son muy escasos [52-54], siendo más comunes los trabajos sobre materiales compuestos de matriz cerámica [55], más resistentes a elevadas temperaturas que los de matriz metálica.

Así por ejemplo, Khanna [56] observó en el material compuesto AA6061/SiCp que, para temperaturas comprendidas entre 300 y 500°C , la intercara matriz/refuerzo es el lugar preferente para la nucleación de los productos de oxidación, siendo mayor el deterioro con el aumento del número y tamaño de partículas de refuerzo.



Por otro lado, ensayos de oxidación con la aleación de aluminio AA6061, con y sin SiC en forma de partículas a temperaturas superiores a 500°C durante periodos de tiempo superiores a 100 horas, también han demostrado que el comportamiento frente a la oxidación es inferior en los materiales compuestos que en la aleación sin reforzar, asociado a una mayor nucleación de productos de oxidación en la intercara matriz/refuerzo y a una baja continuidad de la película superficial formada en presencia de SiC.

Recientemente, resultados similares se han mostrado en los materiales compuestos de matriz A360 y A380 con 10 y 20% de SiCp, siendo los óxidos MgO y MgAl_2O_4 los principales productos de corrosión [57].

Son necesarios, por tanto, un mayor número de estudios sobre la oxidación sobre los MCMM con objeto de analizar diferentes factores como la composición de la matriz y tamaño y proporción de refuerzo. etc.

1.4. PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN EN ALEACIONES Y MATERIALES COMPUESTOS DE ALUMINIO

1.4.1. Generalidades

Los sistemas de protección empleados en materiales compuestos de matriz de aluminio se encuentran en fase de desarrollo, aunque se tiende a utilizar el mismo tipo de recubrimientos o sistemas de protección que han sido diseñados, o se están diseñando en la actualidad, para las aleaciones de aluminio. Sin embargo, está demostrado que, en todos los casos, la eficacia del sistema es menor en los materiales compuestos [58]. Esto es debido a la superficie heterogénea que presentan los



MCMM debido a la presencia del refuerzo que altera la continuidad de los recubrimientos protectores empleados habitualmente en aleaciones de aluminio.

1.4.2. Cromatos en la protección contra la corrosión

Los compuestos de Cr(VI), fundamentalmente los cromatos, se emplean como inhibidores anódicos oxidantes en medios acuosos para una gran cantidad de metales y aleaciones como el hierro, los aceros, las aleaciones de aluminio, cinc, cobre, plomo y otros, debido a su excelente relación eficiencia/coste [59,60].

Además de su uso como inhibidores, los compuestos de cromo también se emplean en pretratamientos anticorrosivos como los anodizados y los tratamientos de conversión para aleaciones metálicas cuyas aplicaciones se centran en las industrias aeroespacial, automovilística y naval [61]. Estos pretratamientos además de conseguir una protección efectiva facilitan la aplicación de otros tratamientos superficiales como son las pinturas, mejorándose el acabado final.

Dentro de los tratamientos por conversión con cromatos existen muchos estudios relativos al crecimiento de la película protectora [62]. Todavía no está del todo claro pero se piensa que el mecanismo que tiene lugar es el siguiente: reducción de los iones cromato con formación de Cr_2O_3 hidratado sobre las zonas catódicas del material y oxidación del aluminio sobre el resto de la superficie hasta que el recubrimiento cubre toda la superficie y aumenta de espesor hasta unos pocos micrómetros.

Esta barrera inicial de carácter amorfo mejora su carácter protector si se expone al aire y es posible acelerar su crecimiento si se añaden iones fluoruro al tratamiento. Pero lo que realmente hace que este tipo de recubrimientos sean tan efectivos en la



lucha contra la corrosión es la presencia de Cr^{6+} , ya que permite regenerar zonas de la película protectora que hayan sido dañadas [63].

La norma ASTM B449 regula los tratamientos de conversión con cromatos en aleaciones de aluminio y por lo general la composición del baño empleado en estos tratamientos es la siguiente: 3,5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4 g CrO_3 y 0,8 g NaF en un litro de agua destilada a 293 K [64]. Desgraciadamente, a pesar de los buenos resultados que presentan los cromatos, las industrias deben ir sustituyéndolos por otras formas de protección, ya que la Unión Europea va a prohibir su uso a partir del año 2006 debido a su elevada toxicidad [65] y daño medioambiental [66].

1.4.3. Alternativas ecológicas a los cromatos

Una de las mayores aplicaciones de los cromatos se encuentra en la protección de aleaciones de aluminio, por este motivo muchas de las alternativas ecológicas que se están investigando actualmente se centran en este tipo de aleaciones [67]. De acuerdo con Cohen [68], el desarrollo de alternativas que no conlleven la utilización de Cr^{6+} todavía se encuentra en sus primeros pasos, por lo que existe una gran variedad de métodos que se encuentran en fase de experimentación.

- Inhibidores

Las características que hacen del Cr^{6+} un excelente inhibidor son su fuerte poder oxidante, su solubilidad en agua, la naturaleza pasiva de sus productos y su bajo coste y facilidad de aplicación. El mecanismo de inhibición no está todavía claro aunque se acepta que la solubilidad del Cr^{6+} en agua facilita su transporte a los sitios activos pasivándolos mediante la reducción a Cr^{3+} [69]. Basándose en estas propiedades se han probado inhibidores de tipo anódico (MoO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , SiO_4^{2-} y WO_4^{2-}) con



resultados similares a los obtenidos con los cromatos en las aleaciones de aluminio [70]. También se han probado inhibidores catódicos y mixtos, por ejemplo, elementos como el Zn, el Ca, el Ba, el Mn y los elementos lantánidos. De todos estos inhibidores los que mejores resultados han dado son los siguientes:

Compuestos de molibdeno: Se han estudiado ampliamente como posibles sustitutos de los cromatos debido a su poder oxidante y estabilidad de los productos a los que da lugar, capaces de formar una capa pasiva. Al igual que los cromatos también se emplean en tratamientos de modificación superficial y como aditivos en pinturas. Breslin y col. [71] compararon los efectos de los inhibidores Na_2MoO_4 y $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en aleaciones de aluminio sumergidas en disoluciones cloruradas. Observaron la formación de Mo, Mo^{3+} y MoO_2 seguidas de la aparición de varios óxidos de molibdeno con diferentes estados de oxidación. Según estos autores la efectividad de las soluciones con molibdatos se veía limitada por el tamaño y solubilidad del MoO_2 y porque el poder oxidante no era tan elevado como el del cromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Por tanto, se puede decir de los molibdatos que actúan como inhibidores oxidantes y que su poder protector se debe a una capa adsorbida que actúa como barrera a los iones cloruro, siendo la capacidad protectora inferior a la de los cromatos.

Fosfatos: los fosfatos de cinc fueron los primeros pigmentos empleados para sustituir a los cromatos de cinc. No tienen efectos tóxicos y protegen a las aleaciones de aluminio mediante la formación de un fosfato de cinc hidratado.

Inhibidores orgánicos: han sido estudiados de forma paralela a los de tipo inorgánico como posibles sustitutos de los cromatos en su uso como inhibidores. La gran cantidad de moléculas orgánicas y sus derivados han dado lugar a una gran cantidad de inhibidores. Normalmente se trata de ácidos débiles que forman sales



insolubles en la superficie metálica y que en ocasiones pueden llegar a unirse químicamente a la superficie metálica [72]. A pesar de sus posibles ventajas siempre se verán limitados por su volatilidad y en algunos casos por su carácter contaminante.

- Anodizado

Se trata de la técnica de protección más estudiada, consiste en un método electroquímico por el que se forma una película de Al_2O_3 a partir de la superficie de aluminio mediante la aplicación de densidad de corriente en una celda electroquímica. Industrialmente se utilizan el ácido crómico y el ácido sulfúrico como electrolitos, encontrándose significativas mejoras en la resistencia a la corrosión, sin embargo, debido al carácter tóxico del ácido crómico se ha tratado de sustituir por diversos ácidos [73-75], aunque el ácido sulfúrico sigue siendo el más prometedor de todos ellos [74]. El espesor obtenido depende de la corriente aplicada, del voltaje y del tiempo de anodizado. Las características de la película dependen de la naturaleza y composición del electrolito y, naturalmente, de la composición de la aleación de aluminio.

En materiales compuestos de matriz de aluminio Mansfeld [76,77] ha observado que la presencia de SiC disminuye la efectividad de la capa, ya que dificulta la formación de una barrera continua y da como resultado una capa más porosa. También se ha demostrado que la eficacia de la protección disminuye con el porcentaje de refuerzo [78], aunque puede llegar a alcanzarse un nivel de protección superior al de la aleación base sin anodizar [79]. Otra limitación que presenta el anodizado en la protección de aleaciones y materiales compuestos de aluminio es que no se consiguen niveles de protección adecuados para materiales con elevados contenidos en silicio y/o cobre y su coste suele ser bastante superior al de los



tratamientos por conversión [72], por este motivo en la actualidad se está tratando de incorporar inhibidores en el anodizado para conseguir niveles de protección superiores [80].

- Protección catódica

Se han empleado capas de Al, Al_2O_3 y Zn sobre materiales compuestos de aluminio reforzados con SiC obteniéndose distintos resultados. Las capas de Al dan mejores resultados que las de Al_2O_3 , mientras que las capas de Zn son inapropiadas para los materiales Al/SiC durante largos periodos de tiempo debido a la proximidad del cinc con el aluminio en la tabla de potenciales de reducción [81].

En aquellos casos en los que se emplee la protección catódica se debe monitorizar adecuadamente la corrosión para asegurar que no se van a dar situaciones de poca protección o sobreprotección.

- Películas orgánicas

Las capas orgánicas de tipo epoxi se utilizan habitualmente en la industria aeroespacial, presentan una alta resistencia a la corrosión y excelente adherencia. En muchas ocasiones se aplican sobre materiales anodizados previamente, ya que el sellado del anodizado suele dar peores resultados que la película orgánica. El principal problema de estos recubrimientos es su pobre resistencia a las altas temperaturas, aunque son efectivos en ambientes marinos [82]. Su aplicación en MCMC se ve limitada ya que el refuerzo favorece la aparición de fenómenos de corrosión filiforme y deslaminación [83].



- Deposición por plasma

La deposición con plasma de tipo catiónico a baja temperatura se usa habitualmente para crear una barrera hidrofóbica de pequeño espesor sobre la superficie metálica. Los recubrimientos con plasma tienen dos propiedades que hacen que sean excelentes sistemas de protección: barrera con una gran cantidad de enlaces y una excelente adhesión al sustrato metálico.

El sistema consiste en partir de un monómero en forma gaseosa el cual se ioniza mediante una corriente eléctrica. La ionización acelera la polimerización y favorece también la unión entre polímero y matriz. Los mejores resultados se han conseguido trabajando con monómeros basados en silicio u otros elementos inorgánicos [84].

Este tipo de tratamientos suelen ir precedidos de una preparación superficial que favorezca la unión con el sustrato. Actualmente todavía se están buscando las condiciones óptimas para proteger a las aleaciones de aluminio aunque se ha visto que pueden llegar a conseguirse niveles de protección superiores a los obtenidos con los cromatos [85].

- Tratamientos sol-gel

El tratamiento sol-gel es un método en el cual una capa de óxido puede ser depositada en un sustrato a temperaturas mucho más bajas que las de los métodos cerámicos tradicionales. El uso del sol-gel para tratamientos anticorrosivos es relativamente nuevo y existe una amplia variedad de alcóxidos, sales y nitratos que pueden usarse como precursores de los óxidos a depositar [86,87].



Posterior a la deposición del precursor se produce la hidrólisis y condensación de la película continua de óxido. Esta película actúa como una barrera inerte e hidrofóbica, aunque las condiciones del tratamiento y tensiones intrínsecas impiden que supere el micrómetro de espesor. Aunque se pueden conseguir mayores espesores combinando aditivos con el tratamiento o mediante varios recubrimientos sucesivos. Por esta razón en muchas ocasiones el tratamiento sol-gel se utiliza como un pretratamiento previo al depósito de otro recubrimiento [88].

La mayoría de los primeros trabajos sobre tratamientos sol-gel como recubrimientos protectores se han realizado sobre aceros inoxidables [89]. Se han conseguido películas de SiO_2 , ZrO , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y su comportamiento se ha evaluado a altas temperaturas, temperatura ambiente y bajo la acción de distintos electrolitos. Todos ellos han dado resultados prometedores pero se encuentran limitados por su pobre adhesión, fragilidad y facilidad de oxidación del sustrato. En aleaciones de aluminio también se han estado estudiando y parece ser que, independientemente del óxido depositado, la capacidad de protección depende principalmente del espesor de la capa [90].

- Tratamiento por láser

En la actualidad, la modificación superficial por láser permite obtener una película amorfa, virtualmente libre de límites de grano, segregaciones y precipitados interfaciales de baja porosidad y con ausencia o reducción del número de partículas de refuerzo expuestas en la superficie, ya que quedan inmersas debajo de una fina y homogénea película de la aleación. Este tratamiento permite reducir el tamaño y número de las picaduras y la velocidad de corrosión en al menos un orden de magnitud sin causar significativos cambios microestructurales en el interior del material. En cuanto el láser a utilizar es recomendable el de Nd-Yag, ya que se puede



utilizar industrialmente de forma continua. En cuanto a los láseres de tipo excímero, aunque también consiguen mejorar la resistencia a la corrosión de materiales compuestos de aluminio y magnesio no son adecuados a nivel industrial porque sus costes son elevados [91]. Quizás las mayores dificultades provengan de la posible reacción entre el SiC y el aluminio, lo que supondría una disminución de las propiedades mecánicas y de la resistencia a la corrosión.

- Recubrimientos electrodepositados

Se utilizan en la industria automovilística desde 1960 y básicamente consisten en la deposición de una resina orgánica cuyo espesor puede llegar a ser de varios milímetros. La película obtenida es continua y relativamente uniforme con una buena adhesión incluso en zonas poco accesibles. El proceso permite la deposición catódica o anódica en función del tipo de resina, aunque habitualmente se utiliza el proceso catódico debido a las desventajas inherentes al proceso anódico. Normalmente van seguidos de otro tratamiento para mejorar el acabado estético de la superficie.

- Tratamientos de conversión

Consisten en la conversión de la superficie metálica en una superficie más adecuada para recubrimientos posteriores y/o para proporcionar una mayor resistencia a la corrosión. Generalmente no superan los 600 nm de espesor, se forman rápida y fácilmente, aunque también se eliminan fácilmente de la superficie y si se usan para mejorar la adhesión de pinturas es necesario aplicarlas poco después del tratamiento de conversión para evitar así su degradación. Se utilizan desde 1920 y existen diferentes productos en el mercado:



- ✓ Óxidos e hidróxidos de cromo
- ✓ Fosfatos y óxidos de metales pesados
- ✓ Polímeros sintéticos, con o sin fosfatos u óxidos de metales pesados
- ✓ Permanganatos: es lógico emplear manganeso, ya que tiene propiedades químicas muy parecidas a las del cromo.

Con estos tratamientos se puede mejorar la adhesión de pinturas, eliminar contaminantes e introducir elementos capaces de proteger la superficie de forma activa. Los tratamientos con cromatos son los más efectivos para las aleaciones de aluminio, sin embargo en materiales compuestos no son tan viables, debido al menor espesor de la película formada, la generación de poros y/o grietas por la presencia de refuerzo [76].

- Otras técnicas

Existen otras técnicas de protección alternativas como la deposición química y física en fase vapor [92], la implantación iónica [93], el magnetrón sputtering [94], etc., siendo los tratamientos de conversión con elementos lantánidos uno de los procedimientos que más interés ha suscitado recientemente [70].

Por último decir, que las fuertes restricciones en el uso de cromatos están dando lugar a una extensiva búsqueda de sistemas de alternativos de protección, normalmente basados en inhibidores y películas protectoras, aunque no se cierra la puerta a otras técnicas.



1.4.4. Sales lantánidas en la protección contra la corrosión

La alta reactividad de las tierras raras permite su empleo para controlar la corrosión de otros metales. De este modo, pueden usarse para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de aleaciones ricas en cromo o aluminio, y también para mejorar la resistencia a la corrosión en medios acuosos [95].

La mejora de la resistencia a la oxidación se puede conseguir mediante la adición de tierras raras a la composición del material o en forma de óxidos sobre la superficie, siendo la implantación iónica de cerio en estado elemental la forma más comúnmente utilizada.

En cuanto a la mejora de la resistencia a la corrosión en medios acuosos se sabe que los iones lantánidos forman hidróxidos insolubles [96], lo que les permite actuar como inhibidores catódicos, poseen una baja toxicidad, su inhalación o ingestión no perjudican la salud [97] y poseen un precio competitivo [98], ya que algunos de ellos, como el cerio, son tan abundantes como lo puede ser el cobre [99].

Sin embargo, su uso como inhibidores y en tratamientos de conversión no se ha desarrollado hasta las dos últimas décadas como consecuencia de la necesidad de sustituir el cromo por otras alternativas más ecológicas.

1.4.4.1. Elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión de aleaciones de aluminio

Es sabido que además de inhibir la corrosión en aleaciones de aluminio, los elementos lantánidos, también protegen al cinc, al bronce, al níquel, a los aceros y a



los aceros inoxidable [70]. Sin embargo, la mayor atención recae en las aleaciones de aluminio debido a que es en éstas donde habitualmente se trabaja con cromatos.

Hinton [100-104] fue el pionero en utilizar elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión de estas aleaciones. Concretamente estudió el efecto de la concentración de CeCl_3 (0-1000 ppm) en la corrosión uniforme y por picadura de la aleación AA7075 sumergida en un medio clorurado. Mediante ensayos gravimétricos y medidas de polarización observó una disminución de la velocidad de corrosión manteniéndose estable para concentraciones de inhibidor superiores a 100 ppm. Respecto a la corrosión por picadura, las curvas de polarización mostraron muy poca diferencia entre el potencial de picadura y el de corrosión cuando en el medio no hay cerio, lo que indica que existe poca resistencia a la nucleación de picaduras. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de cerio se van diferenciando ambos potenciales aumentando por tanto la resistencia a la generación de picaduras.

También se ha investigado el efecto inhibitor de las sales lantánidas YCl_3 , LaCl_3 , PrCl_3 y NdCl_3 , y de otras sales como FeCl_2 , CoCl_2 y NiCl_2 [101-107] (Figura 6).

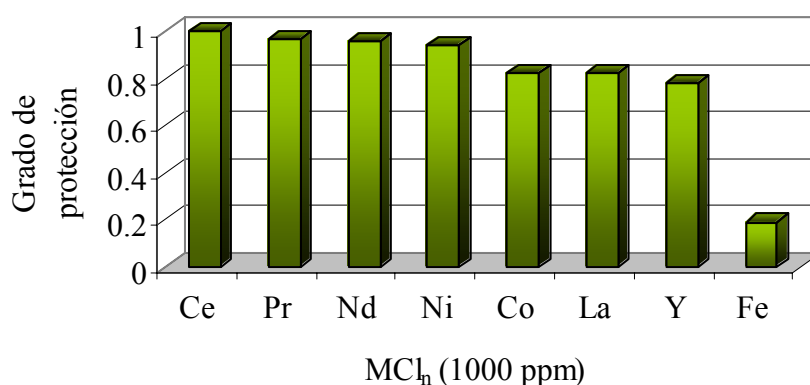


Fig. 6 - Grado de protección frente a la corrosión uniforme de la aleación AA7075 en soluciones con NaCl y 1000 ppm de diferentes cloruros metálicos.



Los mejores resultados los proporcionaba la sal de cerio, siendo incluso similares a los obtenidos con cromatos, lo que muestra que las sales lantánidas, y concretamente el cerio, pueden ser consideradas como alternativas eficientes y ecológicas a los cromatos [105].

Hinton se centró en la aleación AA7075, muy utilizada en la industria aeroespacial, pero también se pueden encontrar en la bibliografía estudios similares con otras aleaciones de aluminio. De este modo, Liu [108] estudió el efecto de la concentración de inhibidor en la resistencia a la corrosión de aleaciones Al-Zn-Mg. Estudió el efecto del pH y del tipo de anión de la sal lantánida, observando al igual que otros investigadores [109], que en las sales $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ la presencia de aniones oxidantes enmascara el efecto del cerio.

Bethencourt, Botana y col. [110-112] consiguieron reducir la velocidad de corrosión en más de un 90% para la aleación Al-Mg AA5083, muy común en aplicaciones marinas, al añadir 500 ppm de sal lantánida al medio corrosivo. Trabajaron con sales de cerio, lantano y samario, observando mediante técnicas electroquímicas que los mejores resultados se obtenían con la combinación de las dos primeras sales.

Isaacs [113] trabajó con la aleación Al-Cu AA2024-T4 empleando cloruro de cerio como inhibidor. Observó la formación de una película rica en cerio sobre los compuestos intermetálicos ricos en cobre, lo que demostraba la naturaleza catódica de estos inhibidores.

Resumiendo los estudios mencionados, se puede afirmar que las sales lantánidas, particularmente el CeCl_3 , reducen la corrosión generalizada y por picadura de una gran variedad de aleaciones de aluminio cuando se utilizan como inhibidores. Por



tanto, es factible pensar en el desarrollo de técnicas de protección basadas en estos elementos que permitan sustituir a los clásicos, pero a la vez altamente tóxicos, cromatos.

1.4.4.2. Mecanismo de inhibición

Los cloruros lantánidos actúan como inhibidores catódicos. Esta afirmación ya la realizó Hinton en sus primeros estudios después de observar las posiciones relativas de las ramas catódicas en las curvas de polarización obtenidas con y sin inhibidor.

Recientemente, Isaacs [113] ha confirmado la naturaleza catódica de los inhibidores lantánidos, al observar la deposición de una película rica en cerio sobre los compuestos intermetálicos ricos en cobre en la aleación AA2024, que se caracteriza por presentar un par galvánico entre el aluminio y el cobre. Para aleaciones como la AA5083 también se ha observado que el cerio aparece principalmente sobre los compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico como el $Al_6(MnFe)$ [114].

A la vista de los resultados, es posible describir un mecanismo de protección consistente en dos etapas. De este modo, en la primera de ellas se generan iones OH^- sobre los compuestos intermetálicos con mayor carácter catódico debido al proceso de corrosión localizada, tal y como confirman Davenport, Isaacs y colaboradores [115-119], que detectaron incrementos locales de pH en los sitios catódicos de la aleación AA2024 debido a la reducción del oxígeno.





En la segunda etapa, los grupos OH^- reaccionan con los iones lantánidos presentes en la disolución dando lugar a precipitados formados por hidróxidos y/o óxidos que bloquean las zonas catódicas y por tanto el proceso global de corrosión.

En el caso del cerio el estado de oxidación en el que se encuentra durante todo este proceso ha dado lugar a la aparición de dos teorías diferentes basadas en estudios por XPS [120,121]. En la primera de estas teorías se considera que primero precipita hidróxido de Ce(III), tal y como se ha descrito en el mecanismo anterior, y después este se oxida a CeO_2 hidratado [118,122]. Mientras tanto, en la otra teoría, según Aldykiewicz y col. [115], el Ce^{3+} presente en disolución se oxida a Ce^{4+} , que a su vez puede precipitar como CeO_2 debido al aumento localizado de pH causado por la reacción catódica. En cualquier caso es necesario tener en cuenta el diagrama de Pourbaix para las condiciones particulares de cada tratamiento [123].

1.4.4.3. Tratamientos de modificación superficial con elementos lantánidos

Las ventajas de las sales lantánidas tanto desde el punto de vista medioambiental como desde la protección contra la corrosión han dado lugar al desarrollo de diferentes tratamientos que tratan de sustituir a aquellos basados en los cromatos.

Los primeros tratamientos de este tipo también fueron ideados por Hinton y colaboradores [103] y al igual que en su uso como inhibidores los mejores resultados los conseguían con las sales de cerio. El tratamiento ideado por Hinton consistía en la inmersión de la aleación AA7075 en una solución con la sal lantánida a temperatura ambiente durante varias horas. El mayor nivel de protección lo obtuvo para una concentración de 1000 ppm de CeCl_3 y 90 horas de tratamiento [101].



De acuerdo con los autores y basándose en estudios por microscopía electrónica de barrido (MEB), se consigue un nivel de protección significativo para tratamientos de 20 horas, aunque se trata de un periodo de tiempo demasiado largo como para que dichos tratamientos se utilicen industrialmente.

Del mismo modo, Neil y Garrad [124] consiguieron cierta protección para las aleaciones AA2090 y AA8090 en medios aireados 0,5M Na₂SO₄ y 3,5% NaCl y en medios desaireados 3,5% NaCl. Aunque la protección contra la corrosión por picadura no era muy duradera y los tiempos de tratamiento demasiado largos.

Mansfeld [125] también intentó proteger a los materiales AA2091, AA6061, AA6061/SiC y AA6061/grafito mediante tratamientos de inmersión a temperatura ambiente, previo estudio mediante medidas de corriente alterna del comportamiento de las sales de cerio como inhibidores de la corrosión de estos materiales en 3,5% NaCl.

Mansfeld empleaba tratamientos a temperatura ambiente en soluciones con 1000 ppm de CeCl₃ durante periodos de siete días. Observó una mejora en la resistencia a la corrosión y también detectó que los tratamientos mejoraban la adherencia de películas epoxi depositadas sobre la superficie metálica. Combinando los tratamientos de cerio con los recubrimientos orgánicos consiguió disminuir la corrosión filiforme en todos los materiales, especialmente en los materiales compuestos, que no presentaron signos de corrosión hasta pasados 83 días en el medio agresivo.

A la vista de los primeros resultados obtenidos se deduce que los tratamientos de inmersión a temperatura ambiente consiguen mejorar la resistencia a la corrosión de diversas aleaciones de aluminio de uso comercial. Sin embargo, son necesarias



mejoras en dichos tratamientos para solventar las limitaciones que se plantean en una posterior aplicación industrial; tales como el excesivo tiempo de tratamiento y un nivel de protección todavía inferior al conseguido por los cromatos.

1.4.4.4. Optimización de la modificación superficial por tratamientos con sales lantánidas

Comercialmente no resulta atractivo utilizar tratamientos tan largos como los mencionados anteriormente, por este motivo se han desarrollado nuevos tratamientos más aplicables desde el punto de vista industrial [126,127].

Uno de los métodos más sencillos para conseguir esta mejora es la activación térmica. Mansfeld fue de los primeros en trabajar con disoluciones calientes de sales lantánidas [128-130]. Consiguió elevados niveles de protección para las aleaciones AA2024, AA7075 y AA6061, trabajando con cloruros, nitratos y sulfatos de cerio e itrio [131].

Dabalà [132], al igual que Mansfeld, utilizó disoluciones de sales de cerio a 100°C consiguiendo en algunos casos un nivel de protección superior al obtenido con los tratamientos de conversión con cromo para las aleaciones AA6061 y AA2018 tal y como muestra la figura 7, donde las condiciones de cada tratamiento fueron las siguientes:

- ✓ Ce1: 2h 100°C $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 5 mM; 2h 100°C CeCl_3 5 mM
- ✓ Ce2: 40 min 100°C $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M ; 40 min 100°C CeCl_3 0,1 M
- ✓ Ce3: 10 min Tamb CeCl_3 40 mM 3.3 % H_2O_2 pH 2
- ✓ Cromatado: 30 g/l disolución comercial BONDER AL 710 (CrO_3 12-15%, HF <1%, HNO_3 <1%, H_2SiF_6 8-10%)

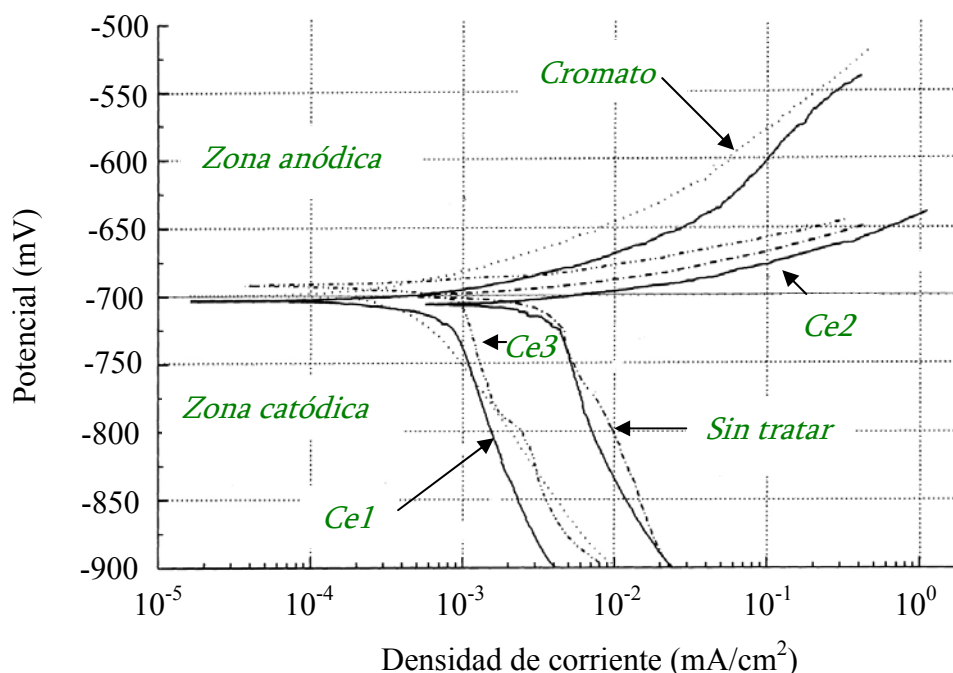


Fig. 7 - Curvas de polarización para el material AA2618 sin tratar y tratado con cromo y con varios tratamientos con cerio.

Sin embargo, desde el punto de vista de su aplicación comercial, estos tratamientos siguen siendo demasiado largos.

Un factor clave en estos tratamientos es el tipo de aleación que se pretende proteger, así por ejemplo Bethencourt et al. [133] obtuvieron excelentes resultados con tratamientos de 15 minutos a 90°C para la aleación AA5083 empleando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,005 M.

Gorman [134] también consiguió reducir el tiempo de tratamiento para una gran variedad de aleaciones de aluminio utilizando una disolución a 95-100°C de CeCl_3 10 mM durante 1 hora, aunque se centró más en el crecimiento de la capa de óxido de aluminio que en el nivel de protección alcanzado.



Los resultados mostrados en la bibliografía muestran que es posible reducir el tiempo de tratamiento mediante una activación térmica, aunque es necesario tener en cuenta el tipo de aleación de aluminio, tipo de sal lantánida, pH, etc., para poder optimizar estos tratamientos y poder competir con los cromatos.

Otra de las opciones que se ha barajado para optimizar los tratamientos con elementos lantánidos es el empleo de agentes oxidantes. De esta manera Hinton y Wilson [135] patentaron, para aleaciones ricas en cobre, un nuevo método de deposición más rápido al que denominaron “Cerating”, que consiste en la adición de peróxido de hidrógeno y aditivos orgánicos a la disolución de sales lantánidas, lo que reduce el tratamiento a tan sólo 10 min. Este efecto acelerador se debe a la reducción del H_2O_2 que conlleva un rápido incremento del pH y por tanto la precipitación del óxido/hidróxido de cerio. Una consecuencia adicional de la presencia de H_2O_2 es la oxidación de Ce(III) a Ce(IV) en la disolución, apareciendo Ce(IV) en forma de hidróxido sobre la superficie, tal y como se demuestra mediante estudios de XPS [136].

El método “Cerating” también se ha aplicado con éxito a otros materiales metálicos como el cinc, aceros galvanizados, aceros inoxidable, cadmio y magnesio, sin embargo, de acuerdo con los autores, el comportamiento en cámara de niebla salina no resulta satisfactorio. Recientemente, los mismos autores han conseguido reducir el tiempo de tratamiento de 10 a 2 minutos [137,138]; este nuevo método también lo han patentado y recibe el nombre de “Cerate Coating”. Básicamente, consiste en un tratamiento con las siguientes condiciones: a) preparación de la superficie, b) tratamiento de conversión: 0,035 M $CeCl_3$, 0,12 M H_2O_2 , 1 mM $Cu(glicinato)_2$ 1 mM $Ti(O_2)^{2+}$ a pH 2 y 45°C, c) sellado posterior con una solución de silicatos [139].



La combinación de la activación térmica con la adición de peróxido de hidrógeno, mejora el nivel de protección y también reduce el tiempo de tratamiento, ya que por una parte el H_2O_2 acelera la formación de depósitos del elemento lantánido y por otra el aumento de temperatura además de reducir el tiempo de inmersión favorece un mayor crecimiento de la capa de alúmina mejorando así la resistencia a la corrosión por picadura [140].

Son muchos los investigadores que han añadido oxidantes, pero también es cierto que sólo se han conseguido buenos resultados para aleaciones ricas en cobre, 7xxx y 2xxx principalmente [136-138,141], ya que parece ser que se forma una película rica en cobre que favorece la posterior deposición de los óxidos lantánidos [142].

En otras aleaciones de aluminio el empleo de oxidantes como el H_2O_2 da peores resultados ya que el recubrimiento es más heterogéneo, no cubre toda la superficie como en el caso de las aleaciones ricas en cobre e impide un crecimiento adecuado de la capa de alúmina protectora ya que es necesario ajustar el pH de la disolución a valores para los cuales se favorece la disolución de la capa pasiva (pH 2) [141].

Además de la activación térmica y la adición de oxidantes, también se ha trabajado con una tercera vía, la electrodeposición o activación electroquímica. Se trata de un método atractivo para la preparación de recubrimientos, ya que permite obtener depósitos de elevada pureza y espesor controlado operando a baja temperatura [132, 143-145].

De este modo, Hinton y colaboradores propusieron un método basado en un tratamiento galvanostático con corrientes catódicas desde 0 a $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en soluciones con CeCl_3 [102]. Los mejores resultados los obtuvieron con: $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 1000 ppm CeCl_3 ; 30 min; 25°C .



Con este método conseguían reducir un orden de magnitud la velocidad de corrosión para menores tiempos que los tratamientos de inmersión a temperatura ambiente, sin embargo, no conseguían mejorar la resistencia a la corrosión por picadura de forma tan eficaz.

Los mismos autores obtuvieron un mejor comportamiento desarrollando tratamientos con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ aplicando 90 mV por debajo del potencial de corrosión durante 150 segundos en la aleación AA7075. Consiguieron reducir la velocidad de corrosión en un orden de magnitud y mejorar la resistencia a la nucleación de picaduras en más de 300 mV.

Mansfeld [129,130,146] también propuso un método basado en la activación electroquímica. Dicho método consistía en dos pasos; en el primero de ellos la aleación AA6061 se sumergía durante dos horas en disoluciones a ebullición de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y CeCl_3 . En el segundo paso se polarizaba anódicamente en una disolución Na_2MoO_4 0,1 M. De este modo se conseguía una capa de óxido estable que inhibía el proceso de corrosión. Con este procedimiento también protegió de forma efectiva otras aleaciones de aluminio como la AA7075 y la AA2024 [146,147].

Kendig y Thomas [148], partiendo del tratamiento empleado por Mansfeld, investigaron la contribución del cerio y del molibdeno por separado mediante medidas de corriente alterna, observando indicios de una posible sinergia Ce-Mo ante el proceso de corrosión.

Independientemente del método de deposición, el fenómeno por el cual se modifica la superficie es de naturaleza electroquímica, ya que se produce un aumento del pH provocado por la reacción catódica del O_2 o del H_2O_2 , en aquellos casos en los que esté presente. No es de extrañar por tanto, que la efectividad del



recubrimiento con elementos lantánidos dependa en gran medida de la naturaleza de los compuestos intermetálicos presentes en la aleación, puesto que, aquellos que actúan catódicamente aceleran la velocidad de las reacciones catódicas y por tanto reducen el tiempo del tratamiento.

Actualmente se piensa en una precipitación preferencial sobre los compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico. Así por ejemplo, en aleaciones sin cobre también se ha visto que es sobre este tipo de compuestos donde mayores depósitos se producen: Ej. $(\text{Fe,Cr})_3\text{SiAl}_{12}$ en la AA6061 [147,132], FeNiAl_9 en la AA2618 [132], $\text{Al}_6\text{-(Mn, Fe, Cr)}$ en la AA5083 [121].

Normalmente, la mayoría de los investigadores trabajan con compuestos de cerio [149-153], ya que de acuerdo con los primeros estudios de Hinton et al. es el elemento lantánido que otorga un mayor nivel de protección. Sin embargo, otros elementos como el lantano, el samario, el neodimio y el itrio han mostrado buenos resultados para diversas aleaciones de aluminio [70,112,115,154,155]. Incluso Montemor et al. [156,157] han demostrado que tratamientos basados en $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ son más efectivos que los basados en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ o $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

1.4.4.5. Protección de materiales compuestos de matriz de aluminio con elementos lantánidos

Los MCMM se utilizan cada vez más en aplicaciones estructurales debido a su combinación de elevada resistencia y baja densidad [158], sin embargo existen pocos estudios dirigidos a la protección contra la corrosión de estos materiales, a pesar de ser un parámetro de vital importancia en este tipo de aplicaciones [159,160].



En el caso específico de los tratamientos con sales lantánidas Mansfeld fue el primero en trabajar con materiales compuestos [161]. Recubrió los materiales AA6061/SiC, A356/SiC, AA2009/SiC, AA2014/Al₂O₃, AA6061/Al₂O₃ y AA6061/Grafito, con varias proporciones de refuerzo, mediante un tratamiento de conversión con cerio seguido de un recubrimiento de tipo epoxi. Observó que la capacidad de protección disminuía con el aumento de la concentración de refuerzo, independientemente de su naturaleza, debido posiblemente al mayor número de intercaras matriz/refuerzo, que actúan como zonas activas frente a la corrosión.

Mansfeld también trató de proteger al material AA6092/SiC/17.5p mediante un tratamiento de conversión con cerio seguido de un anodizado en diferentes medios [76]. Mediante medidas de impedancia observó que los mejores resultados se conseguían realizando un sellado con nitrato de cerio en agua caliente posterior al anodizado en ácido sulfúrico. De forma similar Yu combinó un anodizado con tratamientos de conversión con cerio, aunque esta vez aplicando únicamente el tratamiento después del anodizado [162].

Hamdy y Beccaria [159,163] estudiaron el comportamiento del material AA6061-T6/Al₂O₃/10p en 3,5% NaCl tratado con una disolución que contenía CeCl₃ y NaCl. Observaron una disminución en el número y tamaño de las picaduras después del tratamiento con cerio, aunque debido a la heterogeneidad del recubrimiento siempre se observaba corrosión localizada.

1.4.4.6. Estado actual

Los tratamientos de modificación superficial con elementos lantánidos consiguen proteger de forma efectiva a la mayoría de aleaciones de aluminio, incluso pueden combinarse con otros tratamientos como el anodizado para mejorar aun más la



resistencia a la corrosión. Sin embargo, son pocos los estudios que se han centrado en la protección de MCMM, probablemente debido a que el interés que reciben estos materiales procede de sus propiedades mecánicas y no de su resistencia a la corrosión.

Por último decir que, tanto en aleaciones de aluminio como en MCMM el mayor reto que presentan estos tratamientos es la reducción del tiempo de tratamiento y la mejora del nivel de protección en comparación con los cromatos. También, cabe recordar que existen otras muchas alternativas capaces de competir con los elementos lantánidos como son los tratamientos sol-gel, el magnetrón sputtering, CVD, PVD, láser, etc., por lo que con el tiempo será posible sustituir por completo a los tratamientos que emplean cromo.



2. OBJETIVOS

*“Lo más importante en este mundo, no es saber
donde estás, sino hacia donde vas.”*

Goethe



Los materiales compuestos de matriz de aluminio están empezando a utilizarse en numerosas aplicaciones estructurales, especialmente en la industria de la automoción debido a que presentan unas propiedades mecánicas bastante superiores a las aleaciones sin refuerzo. Sin embargo, se ha constatado que tienen mayor tendencia a deteriorarse que las aleaciones de partida en presencia de ambientes agresivos.

El objetivo principal del presente trabajo ha consistido en desarrollar tratamientos superficiales con sales lantánidas sobre MCMM, estudiando las variables más importantes que influyen en el proceso de protección y eligiendo las condiciones óptimas desde un punto de vista tecnológico y económico, para mejorar su comportamiento a la corrosión en medios marinos. Asimismo, otro objetivo ha sido el estudio del comportamiento a elevadas temperaturas de los materiales sin tratar y tratados superficialmente, ya que en muchas de las aplicaciones que presentan estos materiales la temperatura de trabajo puede llegar a superar los 400°C.

Para la consecución de estos objetivos se han seleccionado materiales compuestos con matriz Al/9-10%Si con 10 ó 20% en volumen de SiC en forma de partículas (A360/SiC/10p, A360/SiC/20p, A380/SiC/10p y A380/SiC/20p), empleando como material de referencia una aleación de moldeo Al/9-10%Si (A361), de composición semejante a las matrices de los MCMM estudiados.

La evaluación de los materiales protegidos mediante sales lantánidas con diversos tratamientos se ha realizado mediante ensayos en niebla salina, medio marino simulado y atmósferas oxidantes a distintas temperaturas, determinando las cinéticas de los procesos de degradación y analizando tanto, el efecto de la composición de la matriz como del refuerzo.

La justificación de los resultados obtenidos se ha realizado mediante técnicas de caracterización microestructural tanto antes como después de los distintos ensayos.



3. PARTE EXPERIMENTAL

*“Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que
no han nacido del experimento, madre de toda
certidumbre.”*

Leonardo da Vinci



3.1. COMPOSICIÓN Y MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Los materiales compuestos empleados en este trabajo fueron fabricados por la empresa *Duralcan USA* mediante la técnica de infiltración bajo presión o “*Pressure die casting*”; muy adecuada para este tipo de materiales por su bajo coste y excelentes resultados (poca porosidad, buena reproducibilidad del molde, poco tiempo de fabricación...).

Los materiales compuestos de los que se dispone presentan como matriz una aleación Al-Si con distintas fracciones de SiC en forma de partículas (10 ó 20% en volumen, con un factor de forma próximo a la unidad). Como material de referencia se ha utilizado una aleación Al-Si de moldeo, A361, con composición similar a la de las matrices de los MCMM estudiados. (Tabla 4)

Tabla 4. Composición química de las matrices de los materiales estudiados.

Material	Elementos (% en masa)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr
A361	10,5	0,53	0,1	0,12	0,36	-	-	0,11	-	-
A360/SiC/10p	9,94	0,89	0,007	0,62	0,63	-	-	0,013	0,08	mod.
A360/SiC/20p	9,96	0,94	0,004	0,64	0,64	0,007	0,002	0,006	0,09	0,010
A380/SiC/10p	9,96	0,79	3,45	0,41	0,43	1,39	-	0,030	0,08	mod.
A380/SiC/20p	10,07	0,97	3,13	0,59	0,39	1,44	0,003	0,01	0,08	0,01

Los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p, a pesar de haberse obtenido por moldeo, presentan una excelente resistencia a la tracción y a la fatiga debido a que contienen cantidades significativas de Cu y Ni en la matriz. Se usan en discos de freno y embrague, pistones, bielas, componentes de cajas de engranaje, etc. A diferencia de los anteriores, los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p son más baratos y tienen menores propiedades resistentes debido a la ausencia de cobre y



níquel. Están especialmente diseñados para aplicaciones en ambientes sensibles a la corrosión, ya que no se forman los compuestos intermetálicos a los que dan lugar el cobre y el níquel y que son catódicos frente a la matriz de aluminio.

La caracterización metalográfica de estos materiales por microscopía óptica muestra la presencia de dos tipos de constituyentes:

- a) *Constituyentes comunes*: dendritas de fase primaria α -Al y eutéctico Al-Si.
- b) *Constituyentes o fases propias de cada material*: fundamentalmente se diferencian en el contenido de refuerzo (SiC) y en los compuestos intermetálicos presentes.

El material A361 presenta una microestructura típica de moldeo con dendritas de α -Al, eutéctico Al-Si situado en los espacios interdendríticos y agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi (Figura 8). Se forma por la presencia de Fe como impureza y resulta perjudicial para las propiedades mecánicas del material debido a su morfología acicular.

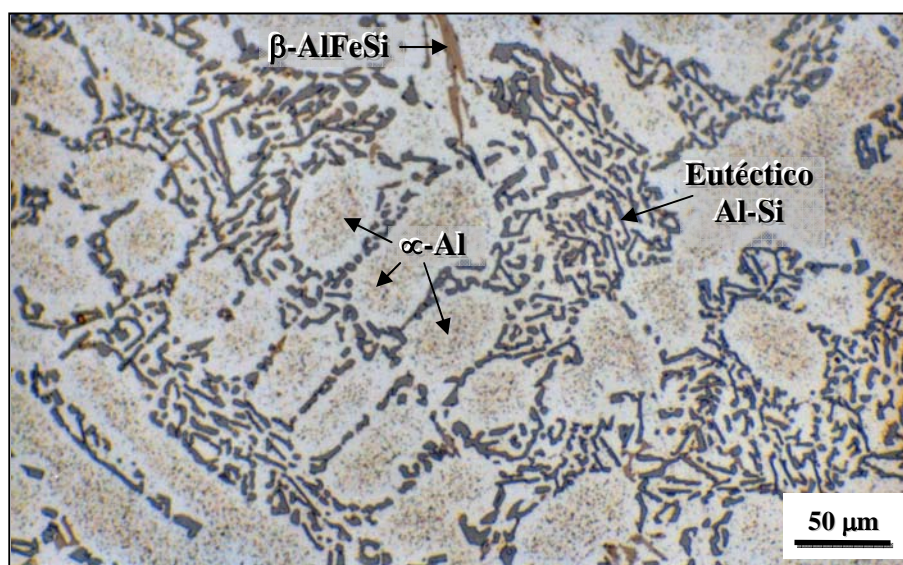


Fig. 8 - Micrografía óptica de la aleación A361 atacada con HF 0,5% durante 45 s.



Los materiales compuestos A360/SiC/10p y A360/SiC/20p presentan el mismo tipo de constituyentes que la aleación A361 (Figura 9). Sin embargo, la introducción del refuerzo (10 y 20%) modifica la distribución del eutéctico y reduce el tamaño de las dendritas, así como el espacio interdendrítico. Además, las intercaras matriz/refuerzo favorecen la nucleación de otro tipo de compuestos intermetálicos como el Mg_2Si y el $AlFeSiMn$, que no se observan en la aleación A361.

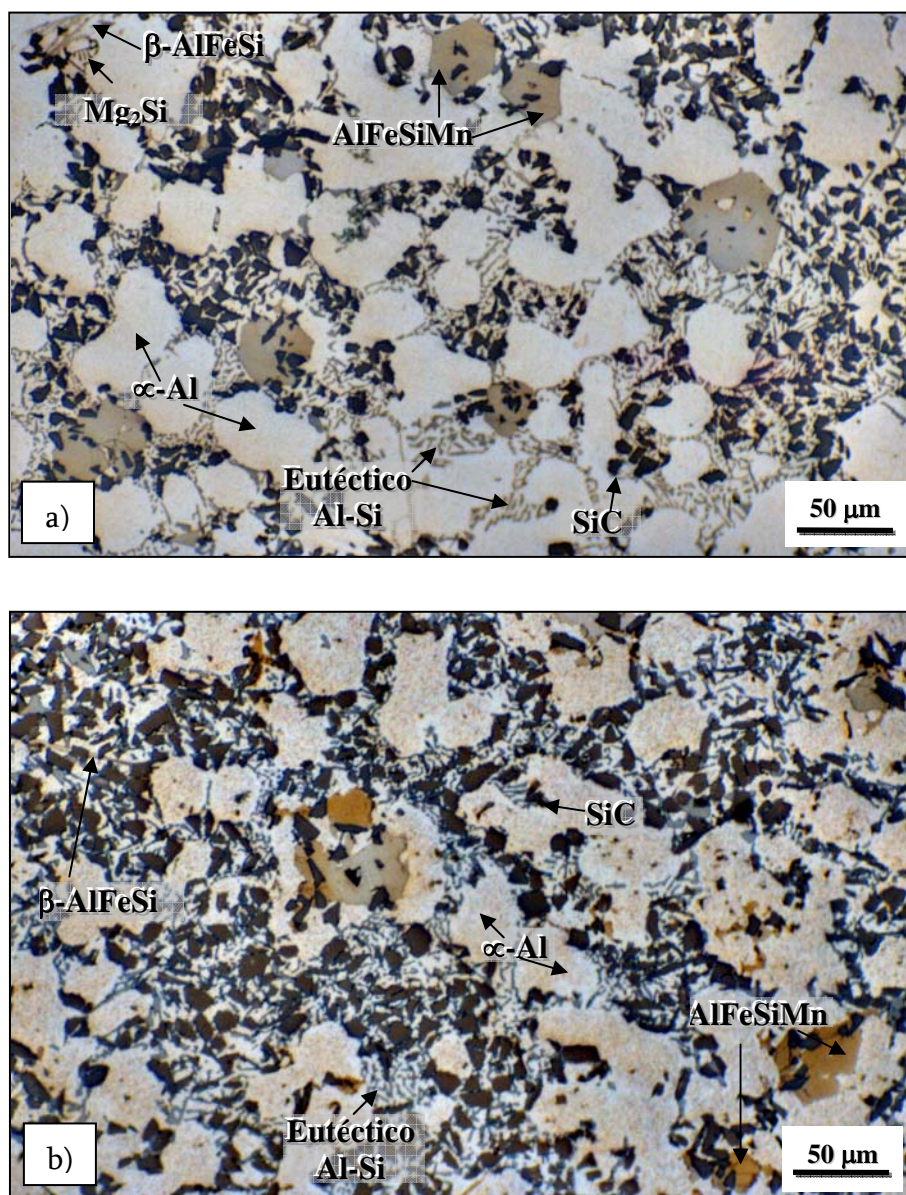


Fig. 9 - Micrografías ópticas de los materiales a) A360/SiC/10p y b) A360/SiC/20p, atacados con HF 0,5% durante 45 s.

Por último, los materiales compuestos con matriz A380 se caracterizan por la presencia de compuestos intermetálicos ricos en cobre y en níquel: $\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$, $\text{AlCuNi}(\text{Fe}, \text{Mn})$ y AlCuNi , que nuclean y crecen preferentemente a partir de las intercaras de las partículas de SiC (Figura 10). En este caso, sigue formándose el compuesto intermetálico AlFeSiMn , mientras que la fase Mg_2Si desaparece debido a la mayor tendencia del Mg a combinarse dentro del compuesto Al_2CuMg .

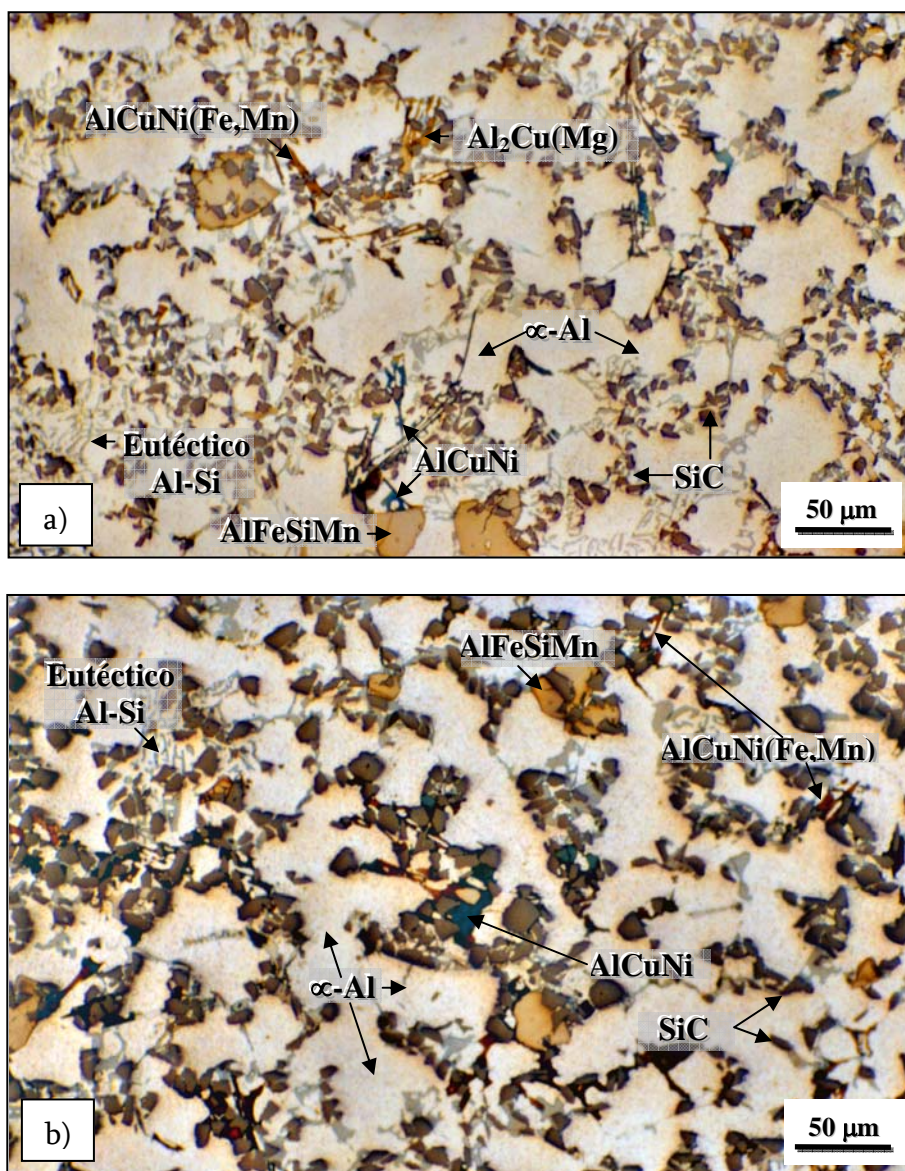


Fig. 10 - Micrografías ópticas de los materiales a) A380/SiC/10p y b) A380/SiC/20p, atacados con HF 0,5% durante 45 s.



3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se prepararon muestras de aproximadamente 30x20x3 mm, cortadas a partir de sus correspondientes lingotes. Posteriormente se homogeneizaron en un horno durante 2 horas a 500°C con posterior temple en agua. Con este tratamiento se pretenden evitar las segregaciones típicas de los productos de moldeo.

Todas las muestras fueron desbastadas por las seis caras con papel Buehler hasta grado P1200 utilizando agua como lubricante. Adicionalmente se pulieron muestras de aproximadamente 1 cm² con pasta de diamante de 0,1 µm utilizando etilenglicol como lubricante, con el fin de completar la caracterización microestructural.

El lavado de las muestras se llevó a cabo con alcohol isopropílico en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos a temperatura ambiente siguiendo las especificaciones que marca la norma ASTM G1-81 [164]. La masa y el área de las muestras se determinaron mediante una balanza analítica *Sartorius BP 211D* ($\pm 0,00001$ g) y un calibre digital modelo *Sylvac S225* ($\pm 0,01$ mm), respectivamente. (Para mantener la reproducibilidad de los resultados se realizaron los ensayos por duplicado).

3.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON SALES LANTÁNIDAS

La optimización de los tratamientos de protección se evaluó mediante ensayos electroquímicos de corriente continua de acuerdo con las normas ASTM G5-94 y G102-89 [165,166].



Las medidas de polarización se realizaron, previa estabilización durante 30 minutos del potencial a circuito abierto (OCP), a una velocidad de barrido de 0,3 mV/s desde -300 a 400 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) limitando la intensidad de corriente a 5 mA [18].

Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato *AUTOLAB PGSTAT-30 (Eco Chemie)* acoplado a un ordenador que lleva incorporado el programa GPES (General Purpose Electrochemical System) para el tratamiento de datos. La celda electroquímica utilizada para estas medidas se encuentra esquematizada en la figura 11 y consta de:

- ✓ *Electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M) con un potencial fijo respecto al hidrógeno de + 0,197 V.*
- ✓ *Contraelectrodo de grafito.*
- ✓ *Electrodo de trabajo: material objeto de estudio (~15 cm²).*
- ✓ *Solución salina: NaCl 3,5% en masa.*

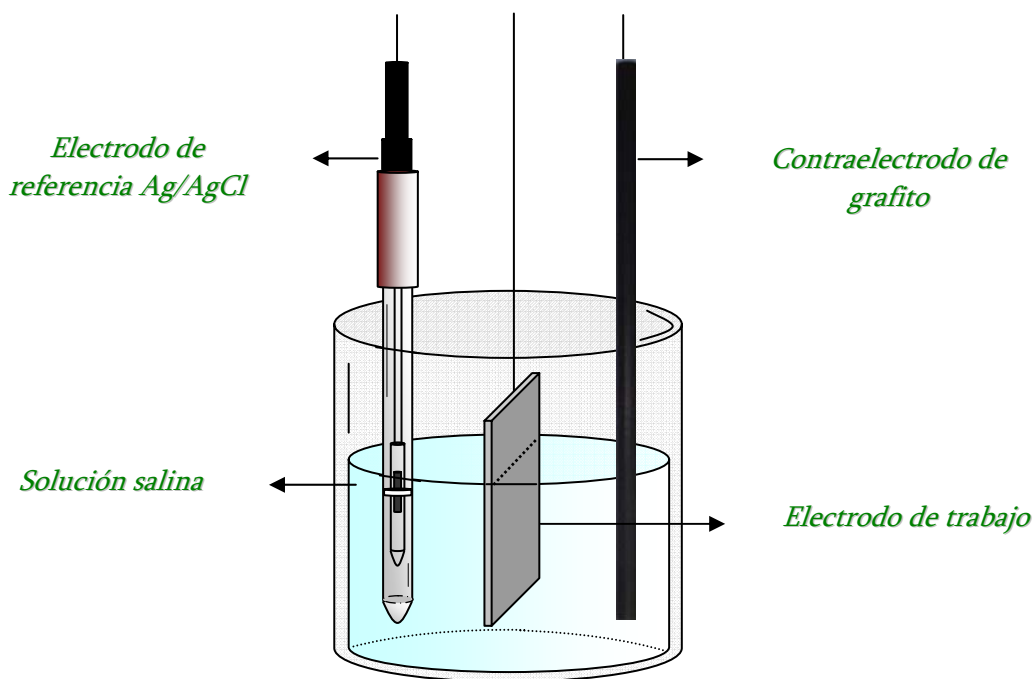


Fig. 11 - Celda electroquímica empleada para las medidas de corriente continua.



Los parámetros empleados para elegir las condiciones óptimas de los tratamientos fueron la resistencia de polarización (R_p) y la velocidad de corrosión (V_{corr}), calculadas por el método de intersección, el cual se basa en la extrapolación de las zonas lineales o de Tafel de la curva de polarización lineal hasta el potencial de corrosión [167]. La ecuación que relaciona estos dos parámetros es la siguiente:

$$V_{corr} = \frac{K \cdot B \cdot P_{eq}}{\rho \cdot R_p} \quad (3)$$

- ✓ V_{corr} ; velocidad de corrosión en mm/año
- ✓ $K = 3272 \text{ mm/A} \cdot \text{cm} \cdot \text{año}$
- ✓ B ; constante de Stern-Geary en V/dec
- ✓ P_{eq} ; peso equivalente en g
- ✓ ρ ; densidad en g/cm³
- ✓ R_p ; resistencia de polarización en $\Omega \cdot \text{cm}^2$

En la ecuación anterior se puede ver que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia de polarización, por tanto, cuanto mayor sea la R_p menor debe ser la V_{corr} y mejor será el comportamiento del material frente a la corrosión.

En el presente trabajo se estudiaron dos tipos de tratamientos de modificación superficial, uno basado en la activación térmica del proceso de deposición (tratamiento por conversión) y otro en la activación electroquímica (tratamiento por electrolisis o electrodeposición). En ambos casos se estudió el efecto de diversas variables con objeto de optimizar los tratamientos.



a) Tratamiento por conversión

Las muestras se sumergieron en disoluciones acuosas de sales lantánidas con objeto de modificar la superficie del material mediante un mecanismo electroquímico. Posteriormente se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a 105°C durante 30 min. Las variables estudiadas para este tratamiento fueron las siguientes (Tabla 5).

Tabla 5. Variables estudiadas en el tratamiento de conversión.

Variable	Parámetros
Agitación	300 rpm
Desengrasado	NaOH 1 min Tamb
	Alcohol isopropílico 5 min Tamb
Adición de oxidantes	Antes del tratamiento
	Después del tratamiento
	Durante el tratamiento
Sellado con agua previo al tratamiento	96°C 30 min
pH	3; 4; 5; 6; 7
Tampón comercial	pH=6
Temperatura (°C)	3; 25; 50
Concentración elemento lantánido (ppm)	500; 600; 1000; 2000; 3000; 4000; 5000
Efecto NaCl	0-3,5% en masa NaCl
Tiempo de inmersión	5 min; 15 min; 30 min; 1 h; 2 h; 1 d; 3 d; 5 d; 7 d; 9 d
Anión de la sal lantánida	Cl ⁻ ; NO ₃ ⁻
Elemento lantánido	Ce; La

b) Tratamiento por electrolisis

Para este tratamiento se utilizó una fuente de alimentación modelo *EUROTEST LAB EC 3020* conectada al material objeto de estudio (cátodo) y a cuatro



contraelectrodos de grafito (ánodos). Se fijó el potencial a un valor de 3 V para poder estudiar el efecto de las variables mostradas en la tabla 6.

Tabla 6. Variables estudiadas en el tratamiento por electrolisis.

Variable	Parámetros
Efecto del disolvente	Agua destilada; éter mono-butílico del etilenglicol
Concentración lantánido (ppm)	1000; 2000; 5000
Tiempo de inmersión (min)	2; 5; 10; 20; 40
Anión de la sal lantánida	Cl ⁻ ; NO ₃ ⁻
Secado (°C)	105; 200; 300; 400; 500
Elemento lantánido	Ce; La
Efecto de la temperatura (°C)	25; 50

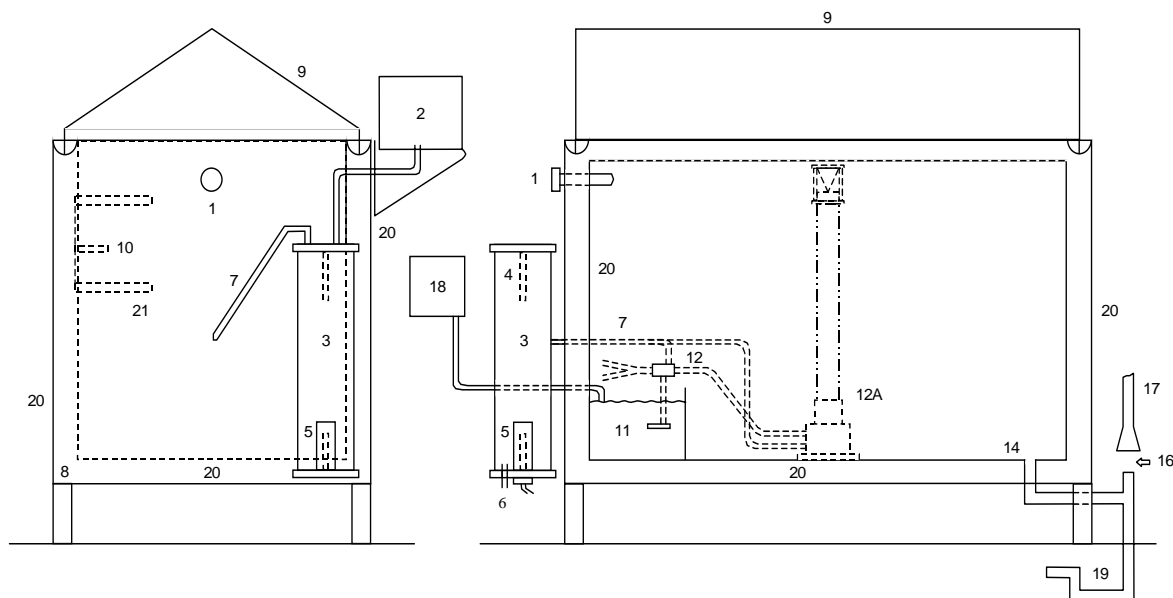
3.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

3.4.1. Atmósfera de niebla salina

Se trata de un ensayo de corrosión acelerado muy efectivo para simular los efectos de medios marinos sobre materiales metálicos con y sin recubrimientos protectores [168]. La norma ASTM B117 [169] especifica las condiciones bajo las que se realiza este ensayo:

- Aparatos

Básicamente consisten en una cámara, un depósito con la solución salina, un suministro de aire comprimido, una o más boquillas de atomización, soportes para las muestras, sistema de calentamiento de la cámara y los correspondientes mandos de control (Figura 12).



- | | | | |
|-----|--|------|---|
| 1. | <i>Termómetro y termostato</i> | 12A. | <i>Boquilla de pulverización alojada en la torre de dispersión</i> |
| 2. | <i>Mecanismo automático de control del nivel de agua</i> | 13. | <i>Cierre hermético del agua</i> |
| 3. | <i>Torre de humidificación</i> | 14. | <i>Combinación de sumidero y escape</i> |
| 4. | <i>Regulador automático de temperatura</i> | 16. | <i>Separación entre la tubería de desagüe y la combinación de sumidero y escape para evitar succiones indeseables o pérdidas de presión</i> |
| 5. | <i>Calentador de inmersión</i> | 17. | <i>Tubería de desagüe</i> |
| 6. | <i>Entrada de aire, múltiples aperturas</i> | 18. | <i>Mecanismo automático para controlar el nivel del depósito</i> |
| 7. | <i>Tubo del aire para la pulverización</i> | 19. | <i>Trampilla de desagüe</i> |
| 8. | <i>Zona de calentamiento en la base</i> | 20. | <i>Aire o camisa de agua</i> |
| 9. | <i>Tapa con bisagras</i> | 21. | <i>Mesa o estante de ensayo</i> |
| 10. | <i>Soportes para las varillas que sustentan las muestras</i> | | |
| 11. | <i>Depósito interno</i> | | |
| 12. | <i>Boquilla de pulverización sobre el depósito</i> | | |

Fig. 12 - Cámara de niebla salina.

- Condiciones del ensayo

Las muestras se suspendieron en el interior de la cámara de forma paralela a la dirección principal del flujo de niebla salina, ya que de este modo la superficie expuesta al medio agresivo es máxima.



La solución salina empleada fue NaCl 5% en masa, la temperatura se mantuvo a $35 \pm 1^\circ\text{C}$, el pH entre 6,5 y 7,2 y la presión del aire comprimido suministrado a la boquilla de atomización entre 69 y 172 kN/m².

- Limpieza y pesada de las muestras ensayadas

Las muestras se limpiaron y pesaron a diferentes tiempos (2, 7, 14, 21 y 28 días) con objeto de obtener leyes cinéticas que permitan conocer la ganancia en masa en función del tiempo de ensayo. Las muestras se lavaron con abundante agua a una temperatura no superior a 38°C con el fin de eliminar de la superficie los depósitos salinos, siendo secadas inmediatamente después bajo un chorro de aire limpio. Una vez terminado el ensayo las muestras se guardaron en un desecador antes de proceder a su caracterización por rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.4.2. Medio marino simulado

Actualmente la corrosión marina afecta a un gran número de estructuras metálicas utilizadas en la exploración, uso y explotación del mar y su fondo (diques, boyas, plataformas flotantes, submarinos, torres de perforación, etc.). Este tipo de corrosión se manifiesta de muy diversas formas, siendo prácticamente posibles todos los tipos básicos de corrosión. Aunque, si bien es cierto, pocas veces se produce ataque generalizado con altas velocidades de corrosión, ya que se intenta evitar la utilización de materiales susceptibles a este tipo de ataque. Más frecuentemente, la corrosión marina toma la forma de ataque localizado en determinadas zonas del material metálico, permaneciendo inalteradas las restantes. Formación de picaduras, corrosión en resquicios, corrosión galvánica, corrosión bajo tensión... son los fallos más abundantes.



En los ensayos de corrosión que simulan medios marinos habitualmente se emplea una solución acuosa de NaCl al 3,5%, a pesar de que la composición del agua de mar es bastante más compleja, ya que intervienen prácticamente todos los elementos de la corteza terrestre, innumerables sustancias orgánicas, etc.

3.4.2.1. Ensayos gravimétricos

Estos ensayos se realizaron en un baño termostático a 25°C bajo la norma ASTM G31-72, introduciendo las muestras en una disolución 3,5% NaCl que simula el medio marino [170].

Para obtener las leyes cinéticas del proceso de corrosión se pesaron las muestras a diferentes tiempos de ensayo (2, 4, 7, 14, 21 y 28 días) con el correspondiente lavado previo en agua caliente (<38°C) y secado en una estufa a 105°C durante 30 min.

3.4.2.2. Ensayos electroquímicos de corriente continua

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, es decir su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas. Esto abre enormes posibilidades de estudio y control de los procesos de corrosión a través de la medida de variables eléctricas.

A diferencia de los ensayos gravimétricos que exigen largos periodos de tiempo y proporcionan sólo una velocidad media de ataque, relativa a un cierto espacio de tiempo, los ensayos electroquímicos permiten conocer la velocidad instantánea de corrosión en poco tiempo, incluso con materiales altamente resistentes a la corrosión. Además la extremada sensibilidad de estos métodos permite reproducir las condiciones reales de servicio sin falsear el mecanismo del proceso de corrosión bajo



estudio. Sin embargo, no miden la corrosión misma, sino que la estiman a través de sus manifestaciones, lo que exige la confirmación de su validez mediante ensayos gravimétricos.

Con objeto de determinar la susceptibilidad a la corrosión por picadura de los materiales ensayados, se realizaron curvas de polarización lineal a diferentes tiempos (1h, 1d, 3d, 5d y 7d) utilizando las mismas condiciones y el mismo tipo de celda electroquímica que las detalladas en el apartado 3.3.

Se midieron y evaluaron, con el tiempo, la resistencia de polarización (R_p), la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión y el de picadura (E_{corr} y E_{pic}), este último para un valor preestablecido de densidad de corriente de $25 \mu A/cm^2$.

Todos los resultados se compararon entre los materiales originales y después de modificarlos con sales lantánidas con objeto de poder evaluar el nivel de protección alcanzado con dichos tratamientos, además de estudiar el efecto de la adición de refuerzo y de la composición de cada material.

3.4.2.3. Ensayos electroquímicos de corriente alterna

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se conocen desde hace tiempo, aunque recientemente se les está dedicando mucha atención debido a que se han aplicado con éxito al estudio de mecanismos y cinéticas de corrosión de los sistemas metal/electrolito. Se trata de una técnica particularmente útil ya que apenas perturba al sistema bajo estudio y no interfiere en los fenómenos de transporte de materia.



El desarrollo de esta técnica proporciona un conocimiento del proceso electroquímico a través de la respuesta del sistema cuando se perturba con un potencial sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable.

En estas condiciones, esta técnica detecta la mayor parte de los procesos de relajación que suceden en la intercara metal/electrolito, así como el conocimiento de la cinética del proceso con un error aceptable, que viene determinado por la amplitud de la señal aplicada. Cuanto menor sea esta amplitud más real será la información obtenida, ya que el material se encontrara más próximo al equilibrio.

La interpretación más simple de la intercara metal/electrolito es la de un condensador, ya que al someter a la materia ante un proceso de corrosión siempre se va a establecer una disposición de cargas eléctricas opuestas entre las dos caras de esta interfase. En cualquier caso, siempre es posible simular sistemas electroquímicos de corrosión mediante una combinación de resistencias, condensadores y bobinas que, ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable.

Existen varios modelos de circuitos equivalentes que reproducen bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos. Así por ejemplo, están los diagramas de Nyquist (Figura 13), en los que el eje horizontal representa la parte real de la impedancia del electrodo o superficie del material, es decir, su componente resistivo, y el eje de ordenadas el componente imaginario o reactancia capacitiva.

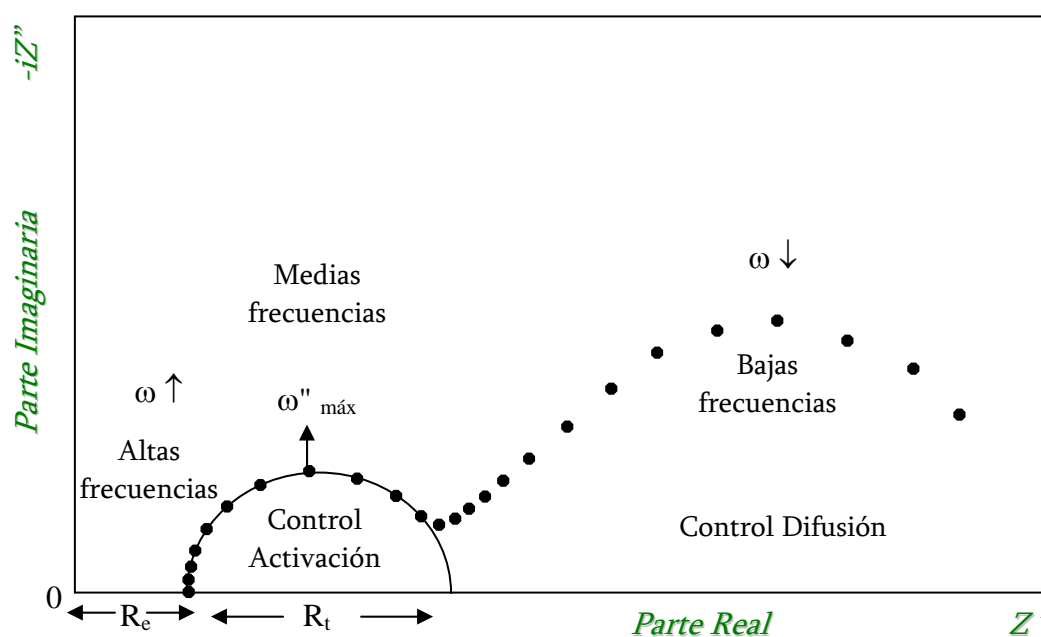


Fig. 13 – Representación esquemática del Diagrama de Nyquist.

El primer arco, producido a altas y medias frecuencias se atribuye a un control por activación, mientras que el segundo, producido a bajas frecuencias, indica la existencia de procesos de difusión. A frecuencias elevadas, del orden de 10 kHz o mayores, el condensador correspondiente a la intercara metal/electrolito conduce tan fácilmente que sólo permanece el efecto de la resistencia del electrolito y de las capas superficiales, R_e , valor que corresponde a la intersección izquierda del semicírculo con el eje de abscisas.

Cuando decrece la frecuencia, el condensador conduce cada vez menos, pues la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a la frecuencia, ω , hasta que a bajas frecuencias o en corriente continua (frecuencia cero) el condensador deja de conducir y la impedancia se iguala a la suma $R_e + R_t$, donde R_t es la resistencia de transferencia de carga, marcada por la intersección derecha del semicírculo con el eje



real. Puesto que R_t coincide con la resistencia de polarización lineal ($R_t = R_p$) cuando el sistema se encuentra bajo control de activación es posible obtener la intensidad del proceso de corrosión, i_{corr} , con la fórmula de Stern ($i_{corr} = B/R_t$).

En el segundo arco, la impedancia esta vinculada a un mecanismo difusional, donde $Z' = R_t + W$, siendo W la impedancia de Warburg, variable que depende de la frecuencia y que en el caso de capas de difusión finitas, permite determinar el espesor de la capa de difusión y los coeficientes de difusión de las especies que intervienen en el proceso, aunque su estudio es más complejo.

Por tanto, al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: de adsorción, difusión, transferencia, etc., tal como sucede con corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo para desarrollarse antes de la inversión de polaridad de la señal de corriente alterna.

De este modo, la obtención del diagrama de impedancias constituye un estudio analítico de los diversos procesos que intervienen en el fenómeno de corrosión, a diferencia de las medidas de corriente continua, donde estos procesos se manifiestan simultáneamente.

Para el estudio por espectroscopía de impedancia electroquímica se prepararon muestras desbastadas por una cara hasta grado P1200. El área expuesta al medio agresivo fue de aproximadamente 2 cm^2 .

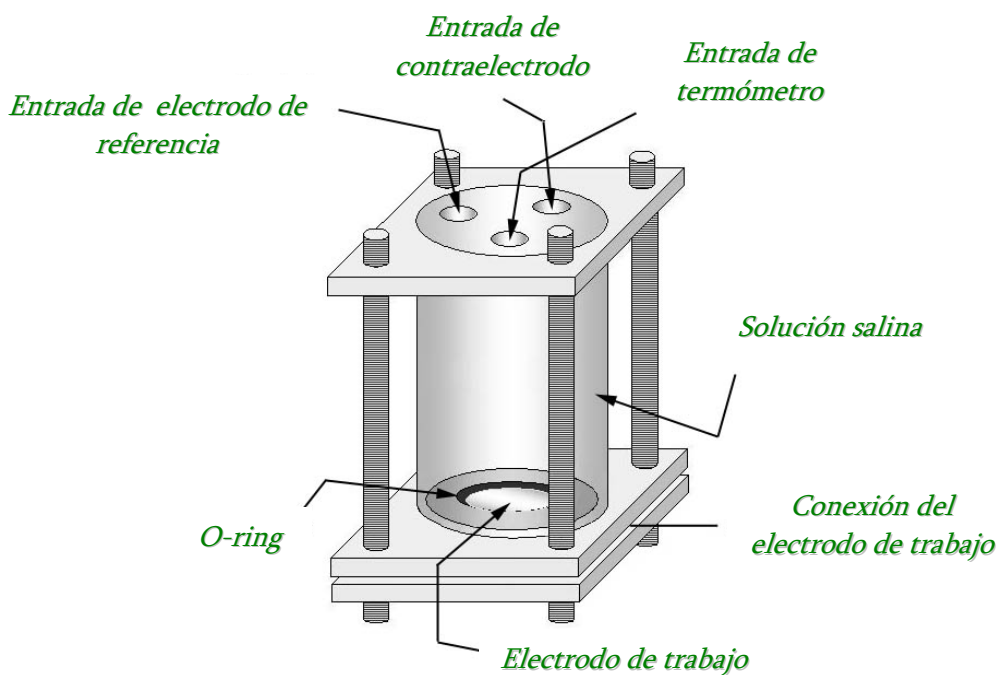


Fig. 14 - Celda electroquímica diseñada para las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.

La celda electroquímica empleada se muestra en la figura 14, mientras que el equipo utilizado fue el mismo que para las medidas de corriente continua, aunque en esta ocasión los datos fueron registrados y evaluados con el programa FRA (*Frequency Response Analysis*), que permite obtener gráficamente los diagramas de Nyquist del proceso electroquímico, así como otro tipo de diagramas de impedancia.

El medio utilizado fue NaCl al 3,5% en masa y se realizaron medidas para los tiempos de 6 horas, 1, 2, 3, 5, 7, 14, 21 y 28 días con las siguientes condiciones de ensayo:

- ✓ *Rango de frecuencias: 100 KHz – 1 mHz*
- ✓ *Amplitud de potencial: 10 mV respecto al OCP*
- ✓ *Puntos/década: 5*



3.5. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

A diferencia de la corrosión electroquímica, este tipo de corrosión tiene lugar en ausencia de todo electrolito, siendo la reacción con el oxígeno la más frecuente, por ser la sustancia agresiva más común. Este tipo de corrosión despierta especial interés en los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con SiC, ya que gran parte de las aplicaciones de estos materiales se encuentran en piezas de motor, donde la temperatura puede llegar a alcanzar valores de 400 a 500°C.

Los ensayos gravimétricos se llevaron a cabo en un horno tubular modelo *Carbolite CTF* durante un periodo de 28 días a diferentes temperaturas (350, 425 y 500°C), con el fin estudiar la ley cinética del proceso de oxidación y la estabilidad de la superficie de los materiales compuestos, antes y después de tratarlos con sales lantánidas, en función de la temperatura.

3.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

3.6.1. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El estudio metalográfico mediante microscopía electrónica se realizó con el microscopio electrónico *JEOL JSM-6400* a 20 kV. Lleva incorporado un sistema de análisis *OXFORD LINK PENTAFET 6506* que permite realizar análisis EDS (Espectroscopia de Energías Dispersadas), imagen de RX (rayos X) y BSE (Imagen por Electrones Retrodispersados).



3.6.2. Microscopio óptico (MO)

Para la caracterización por MO se ha utilizado un Microscopio Óptico *REICHERT MEF4 A/M* con cámara fotográfica *YASHICA 108 MULTIPROGRAM* incorporada.

3.6.3. Microdurómetro Vickers

Se realizaron 10 medidas de microdureza por muestra para los materiales estudiados antes y después del ensayo de resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas mediante un Microdurómetro Vickers *AKASHI* modelo *AVK-AII* aplicando una carga de 5 kg y un tiempo de penetración de 20 segundos.

3.6.4. Microscopio de fuerzas atómicas (MFA)

Se empleó un microscopio de fuerzas atómicas *AUTOPROBE CP* de la casa *Park Scientific Instruments* con una punta de Si_3N_4 operando en modo contacto. Este microscopio permite obtener imágenes topográficas de hasta 100 μm y relieves y rugosidades de estructuras superficiales con una resolución vertical a escala atómica.

3.6.5. Difracción de rayos X (DRX)

Se usó un difractómetro modelo *PHILIPS X'PERT* con K_α del Cu (1,54056 Å). Se realizaron análisis de difracción de rayos X de incidencia normal (90°) e incidencia rasante (0.1°, 0.5° y 1°), este último con objeto de determinar la composición de las capas más externas de la superficie del material.



3.6.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Como complemento a los ensayos de resistencia a oxidación a elevadas temperaturas se realizó la caracterización superficial de los materiales mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los espectros XPS se obtuvieron en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) con un espectrómetro *VG Microtech*, modelo *MT 500* y una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio (energía de la radiación K_{α} = 1253,6 eV), operando a un voltaje de 15 KeV y una corriente de emisión de 20 mA (300 W). Durante el experimento la presión de trabajo en la cámara de análisis del sistema de UHV (*Ultra-High Vacuum*) se mantuvo inferior a 1×10^{-9} Torr. El espectrómetro se calibró periódicamente utilizando las líneas Ag 3d_{5/2} (368,3 eV) y Au 4f_{7/2} (84,0 eV). Para conocer los elementos presentes sobre la superficie de la muestra se realizó un espectro general y para conocer la cantidad y el estado de combinación (valencia) de cada elemento se realizaron espectros de alta resolución. Como patrón interno para corregir los desplazamientos en la energía de ligadura de los elementos debidos al carácter conductor o aislante de la muestra (fenómenos de carga), se utilizó el pico de C1s (contaminación siempre presente sobre la superficie de las muestras en contacto con la atmósfera de laboratorio) con una energía de ligadura de 285,0 eV.

Para la adquisición de los espectros se utilizó el programa *VGX900XI* que mediante una interfase entre el analizador y el ordenador permite definir el intervalo de energías de ligadura, el número de acumulaciones (mejora de la relación señal/ruido), velocidad de obtención del espectro (número de puntos y tiempo de adquisición de cada punto) y energías de paso al analizador. En este estudio, el espectro general se obtuvo después de cinco acumulaciones, con una energía de paso del analizador de 50 eV (baja resolución y alta velocidad de adquisición del espectro). Los espectros de alta resolución se obtuvieron con una energía de paso del analizador



de 20 eV, siendo el número de acumulaciones directamente proporcional a la intensidad del pico de cada elemento observado en el espectro general. El área de la muestra analizada fue de aproximadamente 1 cm² y el espesor analizado aproximadamente de 3 nm.

El espectro obtenido experimentalmente para cada elemento es, en realidad, una envolvente que incluye las contribuciones correspondientes al elemento con distintos estados de oxidación. Para determinar los distintos estados de oxidación de cada elemento presente sobre la superficie de la muestra así como su porcentaje, cada espectro se ajustó a una curva de contorno definido por una función producto de Gaussiana y Lorentziana, cuyo porcentaje varía en función del estado de oxidación del elemento analizado. En el presente estudio el porcentaje de Gaussiana y Lorentziana utilizado fue variable en función del orbital de emisión del fotoelectrón (1s, 2p, etc.), manteniéndose constante para cada estado de oxidación de un elemento a lo largo de las distintas muestras analizadas. Las energías de ligadura y las anchuras de cada componente, en concreto la FWHM (*Full Width at Half Maximum*) son características de cada elemento y de su estado de oxidación, y se tomaron de la bibliografía o de espectros con muestras patrones obtenidos en este mismo espectrómetro. Por medio del programa de ajuste *XPSPEAK* versión 4.1 (*Raimund W. Kwok, Universidad de Hong Kong*) se realizaron los ajustes de los picos de alta resolución.

Los porcentajes atómicos de los distintos elementos y especies químicas presentes sobre la superficie de la muestra se obtuvieron a partir del área de las distintas componentes utilizadas en el ajuste del espectro de alta resolución. El porcentaje atómico se determinó utilizando la siguiente expresión:

$$C_i = \frac{A_i/S_i}{\sum(A_i/S_i)} \quad (4)$$



donde A_i es el área de cada pico, y S_i es el factor de sensibilidad que es función del elemento que se analiza y del espectrómetro empleado. Se utilizaron los factores de sensibilidad obtenidos por Wagner [171].

Para la obtención de perfiles de concentración (distribución de elementos en función del espesor de la muestra) se ha utilizado el decapado de la superficie por bombardeo con iones Argón (AIB). Para el bombardeo se empleo un cañón de iones *EXO5* incorporado al equipo, provisto de una unidad de barrido para rastrear el haz, operando a un voltaje de 5 kV, una intensidad de 10 mA y una presión de 1×10^{-7} Torr. La corriente de muestra fue de 1 μ A durante el bombardeo, lo que equivale a una velocidad de decapado de 2 Å/min. Los análisis por XPS se repitieron, por lo normal, dos o tres veces, comprobándose una reproducibilidad razonable.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

“Al menos una vez en la vida conviene poner todo en discusión.”

Descartes



4.1. OPTIMIZACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

4.1.1. Tratamientos por conversión

Son muchos y variados los tratamientos por conversión con sales lantánidas que existen en la bibliografía, por este motivo se fijaron unas condiciones iniciales para el tratamiento de conversión, solución 3,5% NaCl con 2000 ppm de Ce^{3+} a 25°C. Partiendo de estas condiciones se realizaron modificaciones para obtener el mejor tratamiento de conversión. Como material de partida se utilizó la aleación A361 realizando los ensayos por duplicado con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados. Una vez obtenido el tratamiento de conversión óptimo se aplicó al resto de materiales compuestos estudiados.

La primera variable estudiada fue la agitación del baño durante el ensayo. Dicha agitación no mejoró la resistencia del material A361 en 3,5% NaCl disminuyendo la R_p desde 23530 hasta 2396 $\Omega \cdot cm^2$. Probablemente, la ausencia de agitación favorece un aumento local del pH en las zonas catódicas próximas a donde nuclea las picaduras por la formación de OH^- obteniéndose un depósito de productos de cerio más homogéneo.

Debido a la importancia del estado inicial de la superficie en estos tratamientos también se estudiaron varios tipos de desengrasados posteriores al desbaste de la superficie de las muestras. Normalmente, para aleaciones de aluminio, se recurre a desengrasados de tipo básico empleando NaOH o soluciones alcalinas comerciales [172], aunque en ocasiones se complementa con una desoxidación y una posterior activación ácida con ácido sulfúrico [150], siendo estos pasos bastante comunes cuando se trabaja con aleaciones ricas en cobre, ya que parece ser que se forma una



distribución de pequeñas partículas de cobre sobre la superficie que favorece el posterior recubrimiento [142,173].

En este trabajo se estudió el desengrase de la superficie con NaOH diluida y con alcohol isopropílico, observándose una leve mejora al utilizar este último (Tabla 7). Probablemente este hecho se deba a la menor estabilidad de la capa protectora de Al_2O_3 para pH básicos ($\text{pH} > 8,5$). En cualquier caso, el desbaste inicial de la superficie de las muestras asegura una superficie libre de impurezas e idónea para la posterior aplicación del recubrimiento.

Algunos autores añaden oxidantes a la disolución, (H_2O_2 , NaClO_4 , KMnO_4 , etc.) para estimular la precipitación de los compuestos lantánidos, especialmente cuando se trata de aleaciones 2xxx y 7xxx [136-138,141]. Con objeto de ver la influencia de un oxidante en el tratamiento por conversión se usó peróxido de hidrógeno (3% vol.) antes, durante y después del tratamiento.

Los valores de R_p y V_{corr} alcanzados no fueron lo suficientemente buenos en ninguno de los casos (Tabla 7). Posiblemente estos resultados se deban a la inestabilidad de la película de alúmina para valores de pH inferiores a 4, ya que al añadir H_2O_2 es necesario ajustar el pH a niveles muy ácidos ($\text{pH} \sim 2$) para evitar la precipitación de los compuestos lantánidos en el seno de la disolución [132,133].

Dada la importancia que presenta la alúmina en la protección de estos materiales se trató de mejorar su resistencia a la corrosión mediante el tratamiento de sellado en un baño de agua destilada a 96°C durante 30 min previo al tratamiento. Sin embargo, este tipo de sellado sólo da buenos resultados cuando previamente se realiza un anodizado, el cual resulta ineficaz para los materiales estudiados debido al alto contenido en silicio ($\text{Si} > 9\%$) [174]. Además la presencia de fases secundarias y



partículas de refuerzo, no permite la formación de una capa homogénea y continua de Al_2O_3 sobre la superficie de los materiales. Aun así, se ha visto que es posible mejorar la resistencia a la corrosión de MCMM mediante un anodizado seguido de un sellado con sales de cerio [162].

La tabla 7 recoge los valores de resistencia de polarización (R_p) y de velocidad de corrosión (V_{corr}) obtenidos para las primeras variables estudiadas:

Tabla 7. Valores de R_p y V_{corr} en función de distintas variables para el material A361 tratado por conversión sumergido en 3,5% NaCl.

Variable	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/año)
<i>Agitación</i>		
300 rpm	2396	0,021
0 rpm	23530	0,018
<i>Desengrasado</i>		
NaOH 1 min Tamb	18900	0,019
Alcohol isopropílico 5 min Tamb	23960	0,017
<i>Oxidante</i>		
H_2O_2 antes del tratamiento	6128	0,023
H_2O_2 durante el tratamiento	1888	0,037
H_2O_2 después del tratamiento	4677	0,030
Inmersión en agua caliente	5485	0,025

Analizando las variables estudiadas hasta el momento, se deduce que el desengrasado con alcohol isopropílico resulta adecuado, mientras que la agitación, la adición de oxidantes y la inmersión en agua caliente no mejoran la efectividad del tratamiento de modificación superficial por conversión. Una vez ajustadas estas condiciones iniciales se procedió a la optimización de las siguientes variables:



a) Efecto del pH

La precipitación de los óxidos/hidróxidos de cerio depende en gran medida del pH del baño, ya que de acuerdo con el diagrama de Pourbaix [175] estos productos sólo se forman si el medio es lo suficientemente básico. De este modo, en las figuras 15 y 16, se puede observar que en función del pH de la disolución empleada en el tratamiento varía la resistencia a la corrosión de la aleación A361 cuando se sumerge en un medio marino simulado 3,5% NaCl.

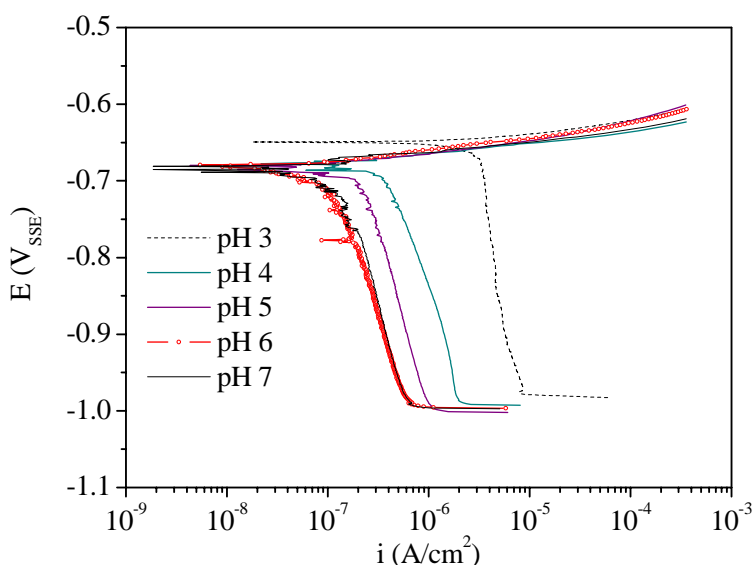


Fig. 15 - Efecto del pH en el tratamiento de conversión en la rama catódica de la curva de polarización del material A361 sumergido en 3,5% NaCl.

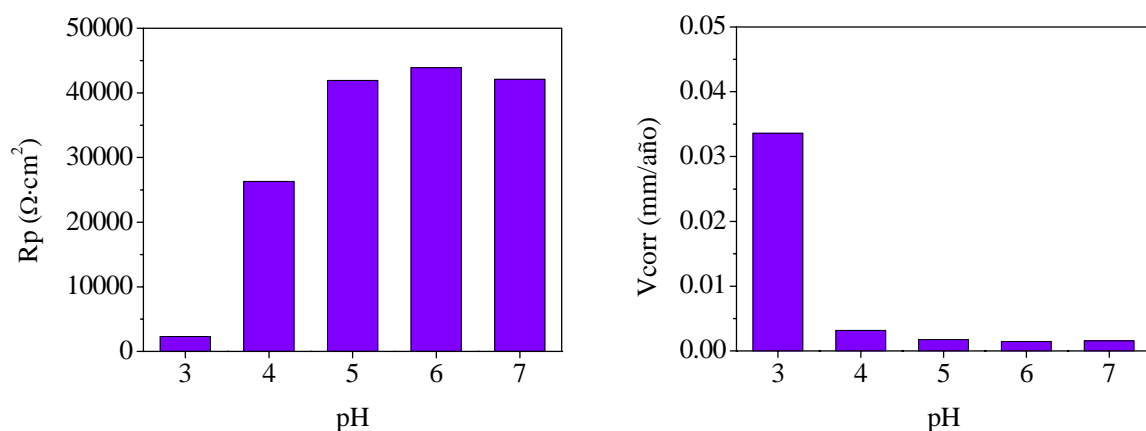


Fig. 16 - Efecto del pH del baño en los valores de R_p y V_{corr} para el material A361 cuando se sumerge en 3,5% NaCl.

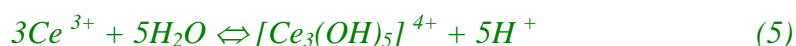


En la figura 15 se observa que al aumentar el carácter básico del medio disminuye la densidad de corriente catódica y por tanto la velocidad de corrosión debido probablemente a una mayor cantidad de recubrimiento. Sin embargo, en la figura 16 se puede observar que para valores de pH superiores a 6 disminuye la efectividad del tratamiento, lo que podría explicarse por la precipitación de los productos lantánidos en el seno de la disolución y no sobre la superficie del material.

Por tanto, se ajustó el pH a 6 empleando NaOH diluida, dejando evolucionar el sistema libremente durante el proceso de conversión. Previamente se intentó trabajar con un tampón comercial para mantener constante el pH durante el tratamiento, pero los resultados no fueron satisfactorios debido a la combinación del cerio con los componentes del tampón para dar diferentes precipitados.

El efecto del pH ya ha sido estudiado anteriormente por otros investigadores, siendo los resultados similares, ya que, como es lógico, a mayor nivel de pH mayor cantidad de aniones OH^- disponibles para reaccionar con el Ce^{3+} presente en disolución [109]. De este modo, de acuerdo con Hinton [176], tienen lugar tres procesos básicos:

Hidrólisis del catión [177]:



Reacción de reducción del oxígeno:



Precipitación del hidróxido:



A partir de estas reacciones se deduce que al aumentar el pH aumenta la concentración de OH^- y el equilibrio (7) se desplaza hacia la derecha favoreciéndose



un mayor recubrimiento y a la vez un descenso progresivo del pH durante el tratamiento, debido a una mayor hidrólisis del cerio presente en disolución (5).

b) Efecto de la concentración de cerio y NaCl

Es conocido que en los tratamientos por conversión con sales lantánidas se produce un aumento del pH sobre la superficie del material que da lugar a la posterior formación del recubrimiento protector [178]. Este incremento del pH se produce en las zonas catódicas debido a la siguiente reacción de reducción:



Esta reacción catódica forma parte del proceso de corrosión, por tanto, el tratamiento de conversión implica un ataque inicial de la superficie metálica y un posterior bloqueo de las zonas catódicas inhibiéndose total o parcialmente el proceso de corrosión. Por tanto, fue necesario estudiar en el tratamiento tanto la influencia de la concentración de cerio y como la de cloruros, ya que estos últimos influyen en el ataque inicial de la superficie.

Como se puede observar en la figura 17, para disoluciones con 3,5% NaCl la concentración óptima de cerio en disolución fue de 2000 ppm, mientras que en ausencia de NaCl la concentración de cerio óptima fue de 600 ppm.

Comparando los dos tipos de tratamientos se deduce que la utilización de NaCl mejora el nivel de protección. Probablemente esto se deba a que la mayor cantidad de iones Cl^- favorece el ataque inicial por picadura en toda la superficie, produciéndose aumentos localizados del pH en la mayoría de zonas catódicas, quedando estas protegidas por el depósito de los óxidos/hidróxidos de cerio.

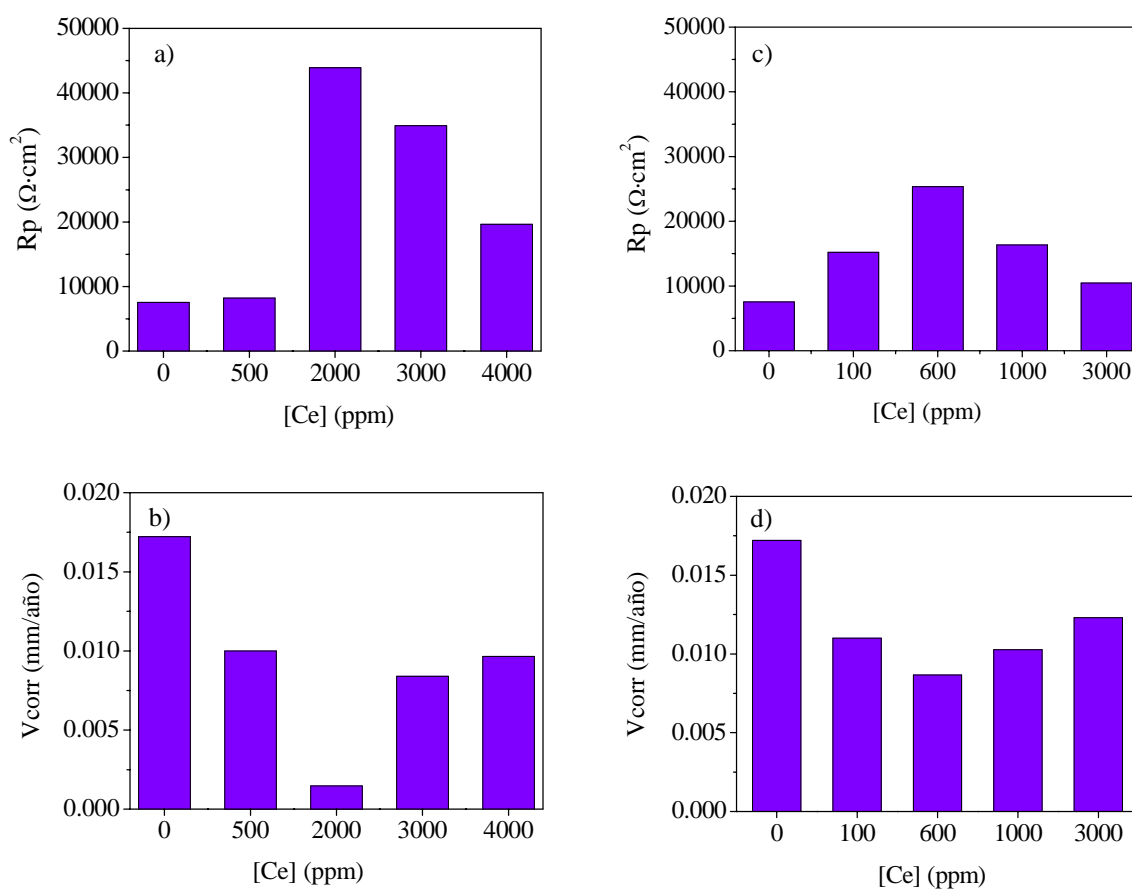


Fig. 17 - a) y b) Valores de R_p y V_{corr} vs. [Ce] para disoluciones con 3,5% NaCl; c) y d) R_p y V_{corr} vs. [Ce] en ausencia de NaCl. Material A361.

Cuando no se emplea NaCl el ataque de la superficie es menor y la cantidad de cerio que se deposita también es menor, quedando zonas catódicas del material sin recubrir.

Normalmente, no son muchos los autores que incorporan NaCl al tratamiento, ya que al trabajar con aleaciones de aluminio y no con MCMM necesitan una menor cantidad de depósito para proteger al material y por tanto un menor ataque inicial de la superficie [179].



Una alternativa al NaCl es el empleo de ácidos como el H_3BO_3 y el H_2SO_4 [180]. Sin embargo, aumenta la complejidad del tratamiento ya que estos ácidos reducen el pH del medio siendo normal añadir también H_2O_2 para poder conseguir los OH^- necesarios para formar los productos de cerio [181].

En lo que se refiere a la concentración de cerio óptima esta depende fundamentalmente del material que se quiere recubrir. Así por ejemplo, en la bibliografía las concentraciones de Ce en disolución oscilan entre 100 y 10000 ppm, siendo la concentración más habitual 1000 ppm [70]. Normalmente un incremento de la concentración de elemento lantánido por encima de cierto valor no mejora la resistencia a la corrosión, e incluso, como en este caso da peores resultados, lo que puede explicarse por un aumento de la concentración de iones cloruro en el medio [182].

c) Efecto del tiempo de inmersión y de la temperatura

Uno de los factores que más preocupa en los tratamientos por conversión es el tiempo de inmersión, ya que se necesitan tratamientos que duran varios días para conseguir un nivel de protección adecuado. Por eso normalmente se recurre a un aumento de la temperatura para acelerar el proceso, siendo 40-60°C la temperatura de tratamiento más común [135,183]. En este caso se fijó una temperatura de 50°C para poder estudiar el efecto del tiempo de inmersión en la efectividad del tratamiento.

A partir de la figura 18 se deduce que el tiempo óptimo de inmersión a 50°C es de 60 minutos ($R_p = 43900 \Omega \cdot cm^2$; $V_{corr} = 1,47 \cdot 10^{-3} mm/año$). Por encima de este tiempo el ataque inicial de la superficie por picadura supera al nivel de protección que se alcanza con el tratamiento. Para temperaturas inferiores, 3 y 25°C, se



requirieron 9 y 5 días, respectivamente, para conseguir una protección significativa [184].

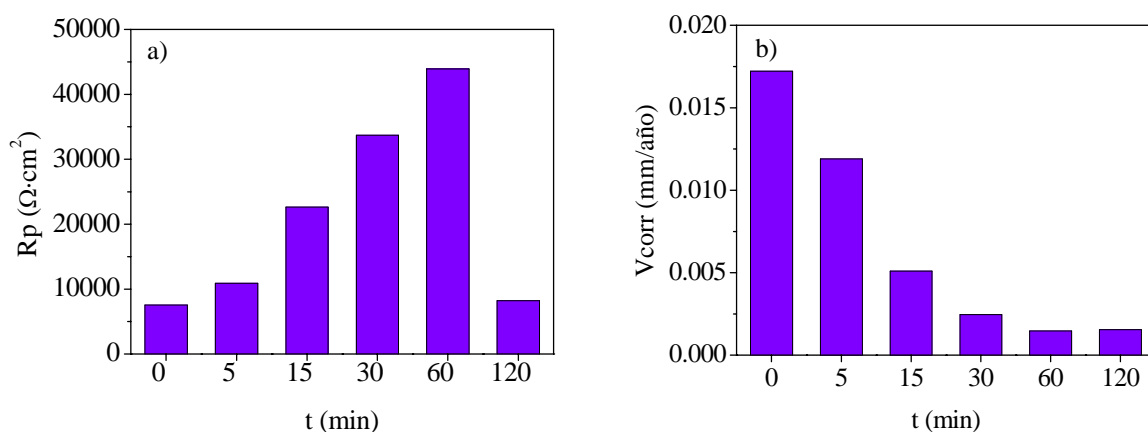


Fig. 18 – Valores de a) R_p y b) V_{corr} en función del tiempo de tratamiento. Material A361 tratado a 50°C.

Industrialmente no conviene trabajar con tratamientos tan largos y tampoco conviene operar a temperaturas demasiado elevadas, debido al coste energético que supone, por eso no se trató de estudiar el efecto de temperaturas superiores a los 50°C.

d) Efecto temperatura-NaCl

Ya se vio con anterioridad que la adición de NaCl mejora la efectividad del tratamiento. Además, esta mejora se produce independientemente de la temperatura de trabajo según muestra la figura 19 (para cada temperatura se trabajó con el tiempo óptimo de inmersión).

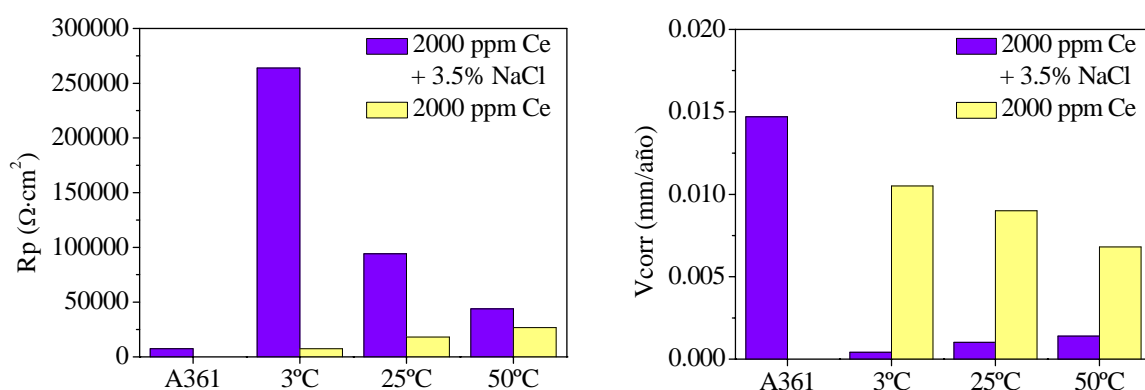


Fig. 19 - Efecto de la temperatura-NaCl en los valores de R_p y V_{corr} . Material A361.

Sin embargo, se observa que dicha mejora es menos significativa a medida que aumenta la temperatura del baño, aunque ya se ha mencionado anteriormente que no resulta rentable trabajar a bajas temperaturas, ya que desde el punto de vista industrial del proceso, los tiempos de inmersión resultan demasiado largos.

e) Efecto del tipo de sal lantánida

La naturaleza de la sal lantánida es uno de los factores que más influye en el nivel de protección alcanzado. En la mayoría de trabajos recogidos en la bibliografía se utiliza $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por ser la sal más común en este tipo de tratamientos, aunque es posible emplear otras sales lantánidas:

- Efecto del anión

Comercialmente los aniones más comunes en las sales lantánidas son el cloruro (Cl^-) y el nitrato (NO_3^-). Comparando las curvas de polarización lineal representadas en la figura 20a con el material sin recubrir, se observa que la reacción catódica está más desplazada hacia menores valores de densidad de corriente cuando se utiliza la sal clorurada, mientras que con el nitrato la protección es menor.



La justificación de estos resultados, según algunos investigadores, puede deberse a dos motivos: a) el NO_3^- actúa como inhibidor anódico enmascarando el efecto del elemento lantánido, el cual es un inhibidor catódico [185]; b) formación de oxocomplejos que reducen la cantidad de cationes Ce^{3+} presentes en disolución, tal y como afirma Hinton [109].

- Efecto del elemento lantánido

El cerio y el lantano son los dos elementos lantánidos más utilizados en los tratamientos por conversión como alternativa al cromo debido a su bajo coste, elevada capacidad de protección y baja toxicidad. La figura 20b muestra que el nivel de protección alcanzado es similar en ambos casos, siendo ligeramente superior en el caso del cerio.

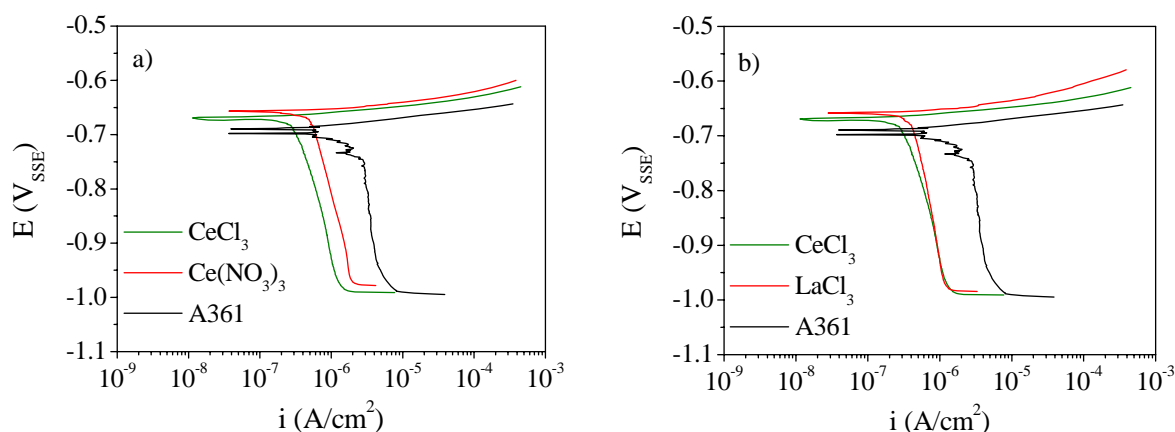


Fig. 20 - a) Efecto del anión y b) efecto del elemento lantánido en la curva de polarización anódica. Material A361.

Algunos autores atribuyen estos resultados a la capacidad de autoprotección o “self-healing” que pudieran tener los recubrimientos con cerio, ya que este elemento a diferencia del lantano presenta dos estados de oxidación, Ce^{3+} y Ce^{4+} ; de tal modo que puede pasar a disolución como Ce^{4+} y migrar hacia zonas donde se requiera una



mayor protección. Esta hipótesis se basa en los resultados observados en los tratamientos con cromo donde el recubrimiento contiene Cr^{3+} y Cr^{6+} siendo este último capaz de desplazarse hacia zonas dañadas y pasivarlas mediante la formación de óxidos de Cr(III) [186]. En cualquier caso se decidió trabajar tanto con cerio como con lantano debido a que el nivel de protección alcanzado fue del mismo orden de magnitud.

Después de estudiar las distintas variables se fijaron las siguientes condiciones para los tratamientos de conversión:

- ✓ Desbaste hasta grado P1200 y desengrasado con ultrasonidos en alcohol isopropílico 5 min a 25°C.
- ✓ Inmersión en una disolución (pH 6) 2000 ppm Ce^{3+} ó La^{3+} ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) + 3,5% NaCl durante 1 hora a 50°C.
- ✓ Lavado con agua destilada y secado en estufa durante 30 min a 105°C.

4.1.2. Tratamientos por electrolisis

De forma análoga al tratamiento por conversión en el tratamiento por electrolisis se ajustaron las variables sobre el material de referencia A361 trasladando posteriormente el tratamiento al resto de materiales compuestos estudiados. Las variables se ajustaron a partir de las siguientes condiciones iniciales: un tiempo de electrodeposición de 10 minutos a 25°C con agitación de 300 rpm, con un voltaje de la celda de 3 V y con una concentración de Ce^{3+} de 2000 ppm ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).



a) Efecto del tipo de disolvente y del NaCl

Se estudiaron dos tipos de disolventes, uno de naturaleza inorgánica (agua destilada) y otro orgánico (éter mono-butílico del etilenglicol). En ambos casos se añadió NaCl para aumentar la conductividad del baño y así tratar de mejorar la efectividad del tratamiento.

En la figura 21 se muestran las curvas de polarización obtenidas en función del disolvente. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando la siguiente composición del baño: éter mono-butílico del etilenglicol al 75% con NaCl 1,5% en masa. El disolvente orgánico dio mejores resultados que el agua destilada debido a su mayor estabilidad bajo la acción de la corriente catódica. Al igual que en el tratamiento por conversión, la presencia de NaCl mejoró el tratamiento debido a una mayor activación de la superficie y a una mayor conductividad del baño.

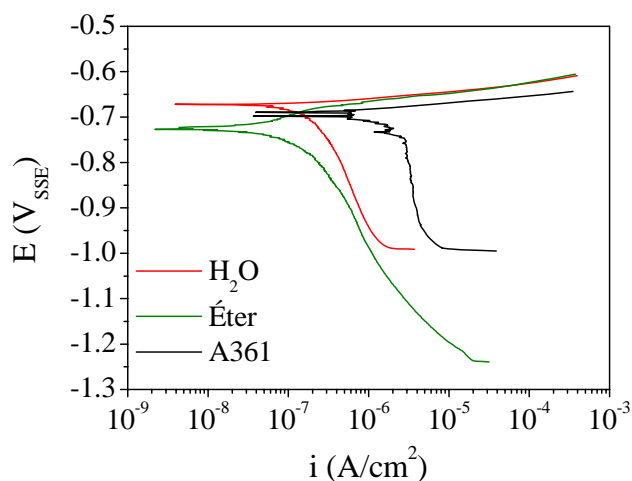


Fig. 21 - Efecto del disolvente en la rama catódica de la curva de polarización del material A361 en 3,5% NaCl.

Otros autores también han utilizado disolventes orgánicos en sus tratamientos, así por ejemplo, Johnson [127] observó que el glicerol favorecía una distribución más



fina y homogénea del depósito lantánido mejorando la resistencia a la corrosión de la aleación AA7075 en niebla salina. Otro disolvente que ha dado buenos resultados es el butoxietanol, ya que la presencia de grupos alcohol ($-OH$) proporciona la polaridad suficiente para disolver la sal lantánida y la estabilidad necesaria para el tratamiento durante la activación electroquímica [102]. De este modo, se podría aplicar el mismo razonamiento al éter mono-butílico del etilenglicol cuya fórmula molecular es $CH_2OHCH_2OC_4H_9$.

b) Efecto de la concentración del elemento lantánido

Se ensayaron tres concentraciones de cerio distintas: 1000, 2000 y 5000 ppm. La figura 22 muestra que la mayor R_p y la menor V_{corr} se obtuvieron para 2000 ppm de Ce^{3+} y que al igual que en el tratamiento por conversión no se obtuvieron mejores resultados al aumentar dicha concentración.

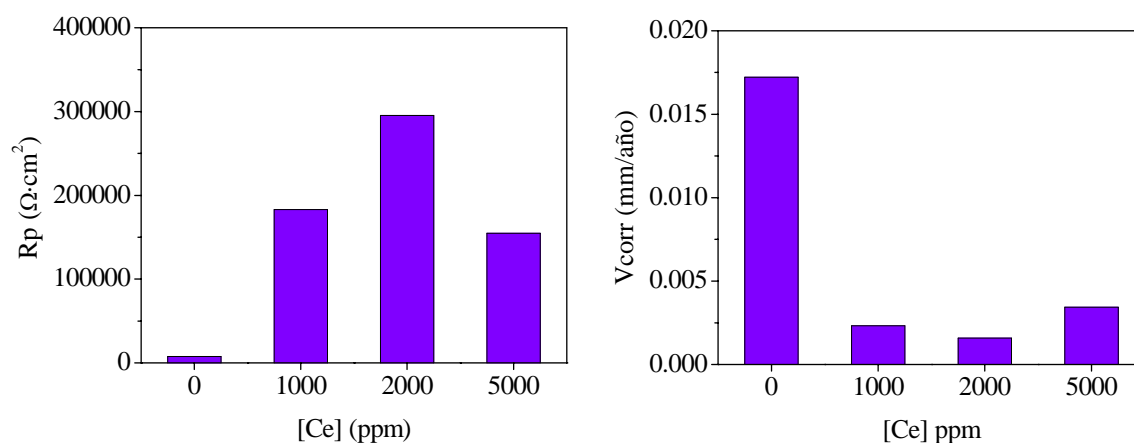


Fig. 22 - Efecto de la $[Ce]$ en la R_p y V_{corr} . Material A361.



c) Efecto del tiempo de inmersión y de la temperatura

Se ensayaron tiempos de inmersión variables: 2, 5, 10, 20 y 40 minutos. De acuerdo con la figura 23 se deduce que el tiempo de inmersión óptimo es de 10 minutos y que un aumento del tiempo no mejora la efectividad del tratamiento ya que es posible que aumente la adsorción del Cl sobre la superficie.

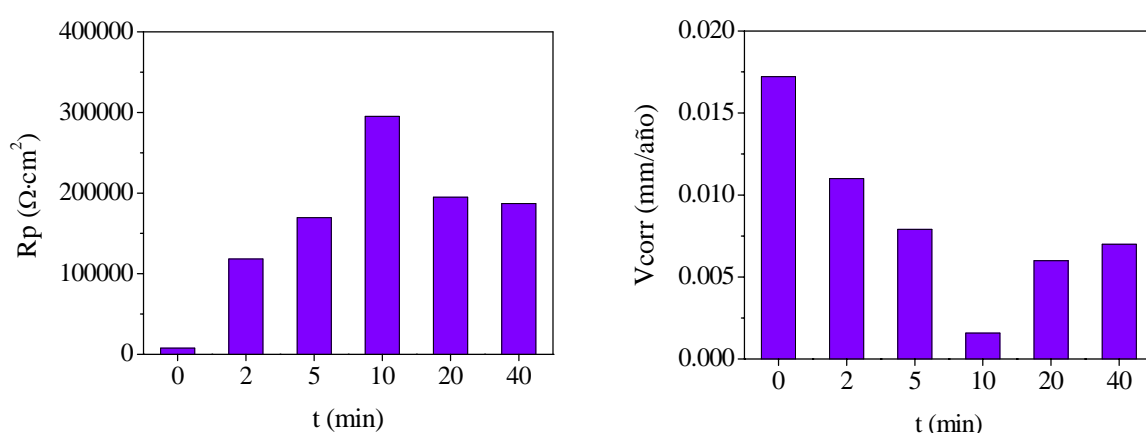


Fig. 23 - Efecto del tiempo en la Rp y Vcorr. Material A361.

Adicionalmente se trató de reducir el tiempo de tratamiento mediante una activación térmica a 50°C, aunque no dio buenos resultados, como se deduce del valor de Rp obtenido (18170 Ω·cm²). En la bibliografía existen muy pocos casos en los que se trabaje con activación térmica y electroquímica simultáneamente, ya que desde el punto de vista industrial conviene operar a temperatura ambiente para reducir costes [187].

d) Efecto del secado

Al emplear un disolvente orgánico durante el tratamiento de electrolisis fue necesario buscar las condiciones óptimas de secado para consolidar el depósito



lantánido sobre la superficie de los materiales. Después de comparar los valores de R_p y V_{corr} que se muestran en la figura 24, se decidió que la temperatura óptima de secado era 105°C. De una forma análoga se fijó en 2 horas el tiempo de secado.

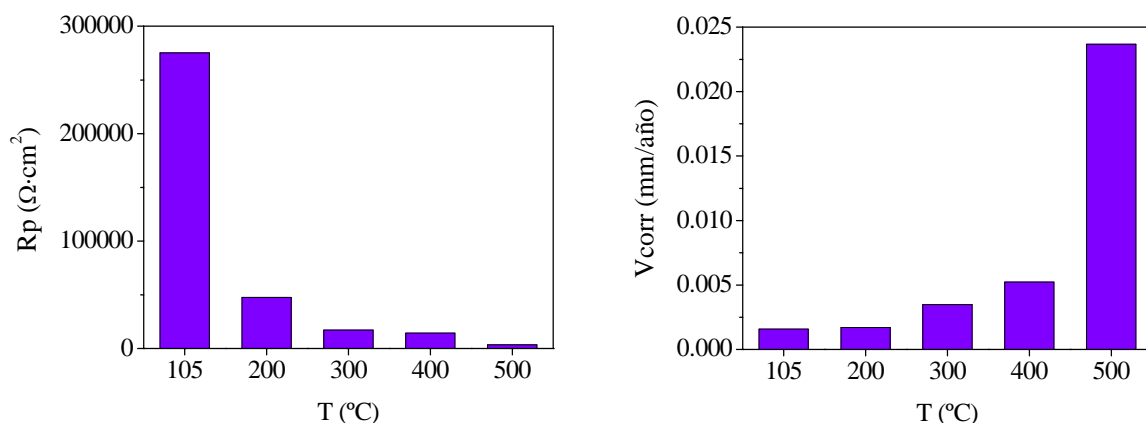


Fig. 24 - Efecto de la temperatura de secado en la R_p y V_{corr} . Material A361.

e) Efecto del tipo de sal lantánida

- Efecto del anión

Se utilizaron también dos tipos de sales lantánidas con objeto de ver como influía el anión en el proceso de deposición: $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Con el cloruro de cerio se consiguió una R_p de $295300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y una V_{corr} de $1,578 \cdot 10^{-3} \text{ mm/año}$, mientras que con el nitrato de cerio los resultados fueron inferiores, obteniéndose una R_p de $81300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y una V_{corr} de $1,813 \cdot 10^{-3} \text{ mm/año}$. Esta diferencia de comportamiento, se puede justificar por las mismas razones que las expuestas para el tratamiento por conversión (Ver apartado 4.1.1).



- Efecto del elemento lantánido

Los dos factores más importantes a tener en cuenta para la elección del elemento lantánido son el coste económico y el nivel de protección alcanzado [70,188]. Comparando el cerio y el lantano se decidió trabajar con los dos, ya que ambos tienen un coste similar y proporcionan una resistencia de polarización parecida: $R_{p(Ce)} = 295300 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $R_{p(La)} = 283245 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Una vez optimizadas las distintas variables se establecieron las siguientes condiciones para el tratamiento de electrodeposición o electrolisis:

- ✓ Desbaste hasta grado P1200 y desengrasado con ultrasonidos en alcohol isopropílico 5 min 25°C.
- ✓ Inmersión en una disolución orgánica: 75% éter mono-butílico del etilenglicol 2000 ppm Ce^{3+} ó La^{3+} ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) + 1,5% NaCl; 10 min; 300 rpm; 3 V; 25°C.
- ✓ Lavado con agua destilada y secado en estufa durante 120 min a 105°C.

4.1.3. Aplicación de los tratamientos a los materiales compuestos

Tras la optimización de variables con el material de referencia A361, se procedió a la aplicación de los tratamientos por conversión y electrolisis con Ce y La al resto de materiales. Se evaluaron dichos tratamientos mediante la realización de las curvas de polarización lineal en una disolución de NaCl al 3,5% obteniéndose las curvas que muestra la figura 25. Analizando estas curvas se dedujo lo siguiente:

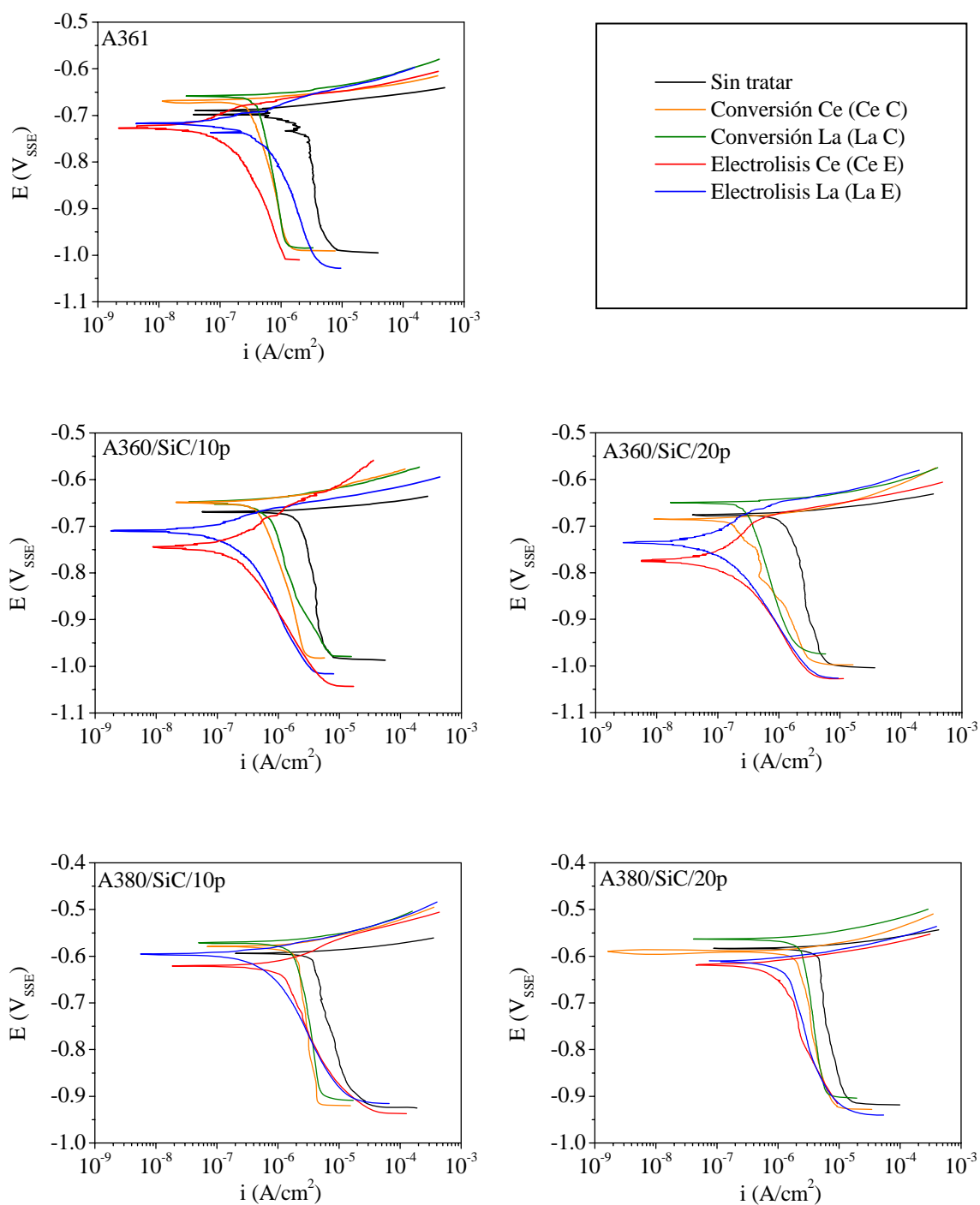


Fig. 25 - Curvas de polarización para todos los materiales tratados y sin tratar sumergidos en 3,5% NaCl.



- a) Todos los tratamientos mejoran la resistencia a la corrosión y por tanto, disminuyen la velocidad de corrosión de los materiales estudiados cuando están sumergidos en 3,5% NaCl. Esta mejora está asociada a una disminución de la densidad de corriente de la reacción catódica. No existen diferencias significativas entre el empleo de cerio o lantano. El nivel de protección siempre es menor en los materiales con matriz A380 debido a la presencia del par galvánico entre la matriz y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni [189].
- b) El potencial de corrosión, E_{corr} , después de los tratamientos por conversión prácticamente no varía y el potencial de picadura, E_{pic} , fijado para $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se encuentra muy próximo a E_{corr} , por tanto, los materiales sin tratar y los modificados superficialmente por conversión sufren corrosión por picadura en este medio, aunque en estos últimos la reacción catódica de reducción del oxígeno se produce a menor densidad de corriente inhibiéndose parcialmente el proceso de corrosión. Por otra parte, en los materiales con matriz A360 tratados por electrólisis se inhibe el ataque por picadura, ya que el potencial de corrosión se sitúa por debajo del potencial de picadura dando lugar a la aparición de una región de pasividad en la curva de polarización.
- c) El nivel de protección alcanzado con los tratamientos por electrólisis es superior al conseguido con los tratamientos por conversión.

A partir de las curvas anteriores fue posible calcular la variación $R_{p_{\text{Ln}}}-R_p$ que permite estudiar la influencia de la composición del material y del grado de refuerzo en el nivel de protección alcanzado (Tabla 8).



Tabla 8. Variación de R_p para los diferentes tratamientos.

Material	$R_{p(Ce\ C)}-R_p$ ($\Omega \cdot cm^2$)	$R_{p(La\ C)}-R_p$ ($\Omega \cdot cm^2$)	$R_{p(Ce\ E)}-R_p$ ($\Omega \cdot cm^2$)	$R_{p(La\ E)}-R_p$ ($\Omega \cdot cm^2$)
A361	36364	13404	287764	275709
A360/SiC/10p	34351	17421	270761	204961
A360/SiC/20p	34066	14496	167786	68756
A380/SiC/10p	3711	3553	28271	13861
A380/SiC/10p	2949	2174	11919	7173

En todos los tratamientos el mayor grado de protección se consigue en el material A361. La introducción del refuerzo disminuye ligeramente la capacidad de protección, siendo algo menor cuando el contenido es del 20%. En los materiales con matriz A380 es donde menor protección se alcanza debido a la presencia del par galvánico Al/Cu-Ni, siendo este efecto superior al que produce el refuerzo. En todo caso la protección superficial mediante el tratamiento de electrolisis mejora en dos órdenes de magnitud el comportamiento a la corrosión de los materiales y en un orden de magnitud con respecto al tratamiento por conversión.

4.1.4. Caracterización superficial de los materiales modificados

4.1.4.1. Aleación de referencia A361

a) Tratamientos por conversión

En la figura 26 se muestra el aspecto superficial del material A361 tratado por conversión con cerio. Si se compara la microestructura con la del material sin tratar (*Ver apartado 3.1*) se observa un producto de aspecto globular depositado a lo largo del compuesto intermetálico β -AlFeSi mientras que la película original de Al_2O_3 cubre el resto de la superficie.

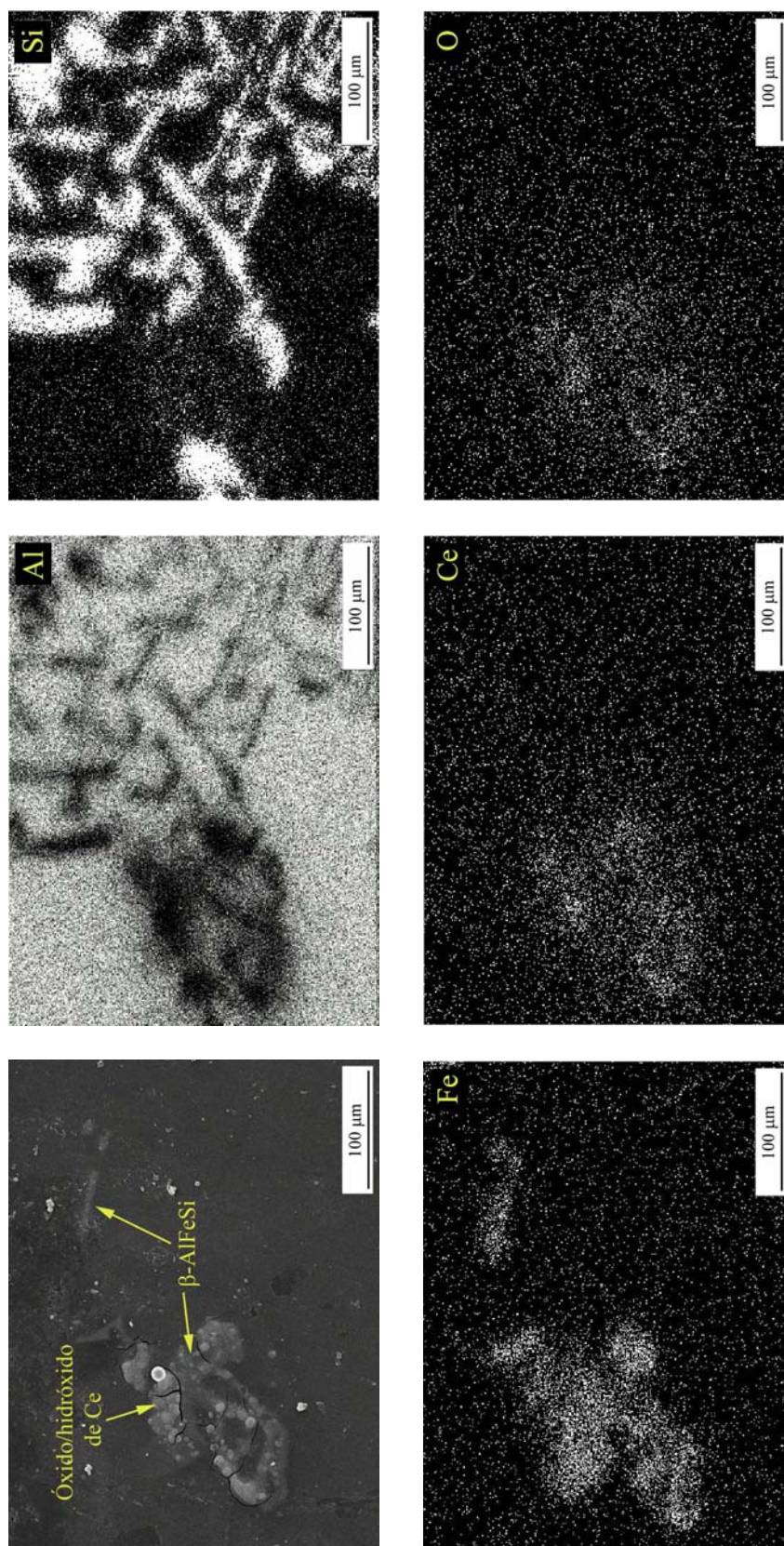


Fig. 26 – Superficie pulida del material A361 tratado por conversión con cerio y mapping de rayos X.



El mapping de rayos X muestra que la distribución del cerio coincide con la del oxígeno, formando probablemente, un óxido o un hidróxido ($\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Ce}(\text{OH})_3$). Algunos investigadores afirman que inicialmente se deposita el hidróxido y que posteriormente éste se transforma a óxido durante la etapa de secado apareciendo sobre la superficie varios compuestos (Ce_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}(\text{OH})_3$, etc.) [190].

Sin embargo, es difícil comprobarlo, ya que los elementos ligeros como el hidrógeno son muy difíciles de detectar mediante mapping de rayos X, siendo necesarias otras técnicas como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para poder establecer con mayor claridad las especies a las que da lugar el cerio [191].

Por tanto, el aumento localizado del pH en las zonas catódicas, como son las agujas de $\beta\text{-AlFeSi}$ debido a la reacción de reducción del oxígeno, permite la deposición de óxidos/hidróxidos de cerio.

Cuando el tratamiento por conversión se realiza con lantano ocurre algo similar, ya que el mecanismo de protección es el mismo, sin embargo la morfología del depósito es acicular tal y como se observa en la figura 27a.

Aunque como se puede comprobar mediante mapping de rayos X y análisis EDS (Figura 27c-b) se trata también de un óxido/hidróxido, posiblemente $\text{La}_2\text{O}_3/\text{La}(\text{OH})_3$, que se deposita principalmente sobre el compuesto intermetálico $\beta\text{-AlFeSi}$.

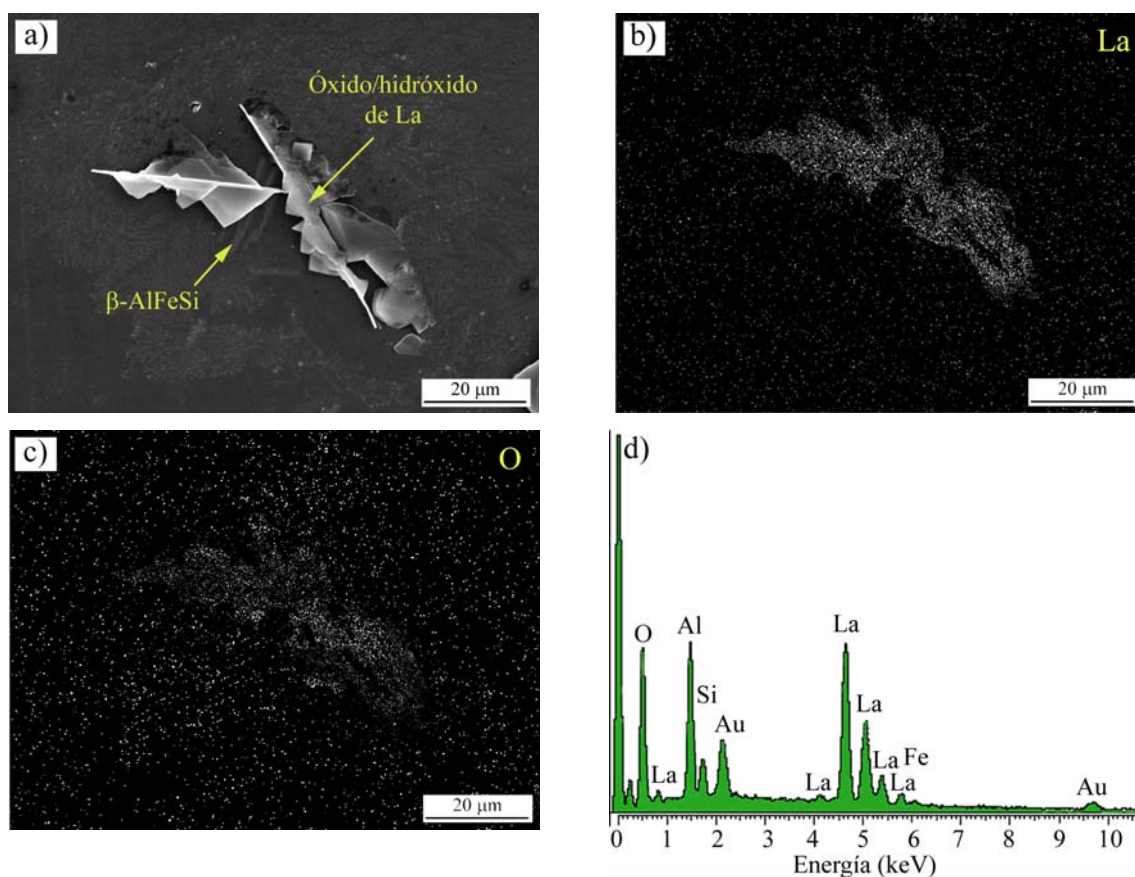


Fig. 27 - a) Morfología del material A361 tratado por conversión con lantano; mapping de rayos X de los elementos b) La y c) O; d) análisis EDS sobre β-AlFeSi.

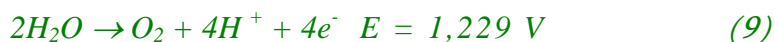
b) Tratamientos por electrolisis

En la figura 28 se muestra la superficie del material A361 tratado por electrolisis con cerio. No se puede hablar de recubrimiento homogéneo de toda la superficie, ya que el depósito cubre preferentemente las agujas del compuesto intermetálico β-AlFeSi mientras que la capa protectora de Al₂O₃ cubre al resto del material.

Comparando este tratamiento con el de conversión se aprecia fácilmente que la cantidad de depósito es significativamente mayor, ya que en este caso el mecanismo de modificación superficial no implica un ataque inicial por picadura sino la



activación catódica de toda la superficie, produciéndose la reacción anódica (9) sobre los contraelectrodos de grafito y no en la matriz del material.



Mediante mapping de rayos X (Figura 28) se comprobó que, al igual que en el tratamiento por conversión, el cerio se deposita mayoritariamente en forma de óxido y/o hidróxido sobre las agujas de β -AlFeSi; posiblemente debido a su mayor conductividad con respecto a la matriz de aluminio. Por otro lado, se observa que el depósito está agrietado, lo cual puede deberse a tensiones durante la etapa de secado o a la transformación de hidróxido a óxido de cerio [192].

Cuando en lugar de cerio se electrodeposita lantano el resultado es similar según muestra la figura 29, en la que se observa como el depósito cubre totalmente las agujas de β -AlFeSi y presenta agrietamiento debido a la etapa de secado.

Además, mediante la imagen obtenida por electrones retrodispersados (Figura 29a) también se puede observar la presencia de La_2O_3 sobre el silicio eutéctico y sobre la matriz de aluminio, ya que durante la electrolisis toda la superficie actúa catódicamente, favoreciéndose la deposición sobre estos constituyentes, aunque en menor cantidad debido a su menor conductividad.

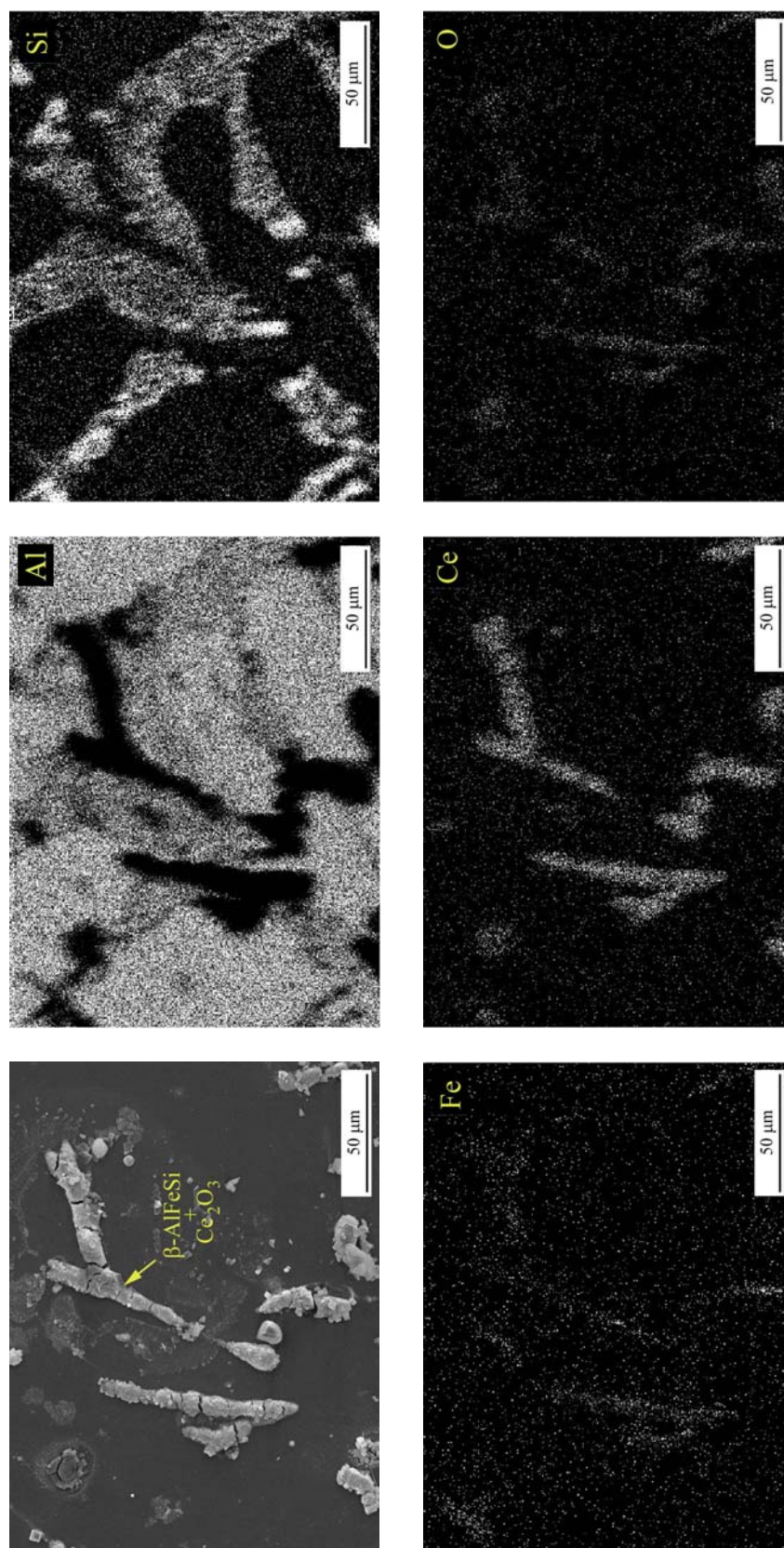


Fig. 28 – Superficie pulida del material A361 tratado por electrolisis con cerio y mapping de rayos X

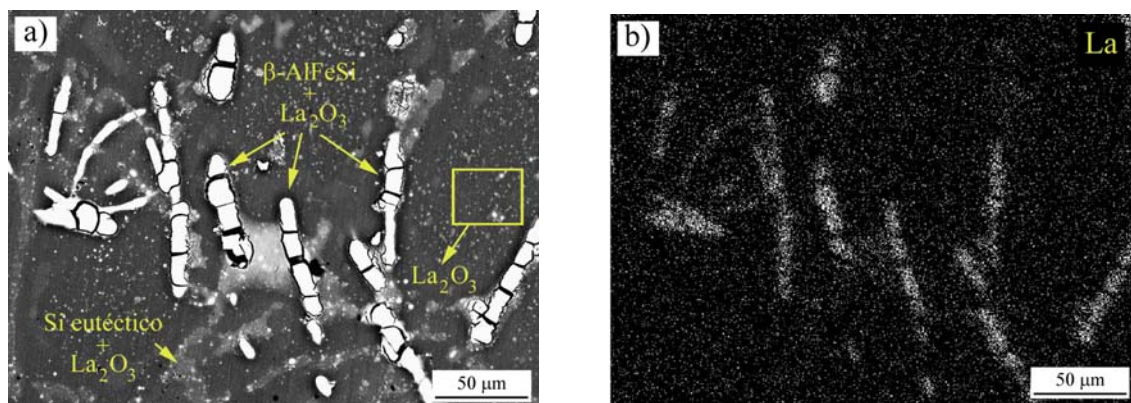


Fig. 29 – a) Imagen BSE del material A361 tratado por electrolisis con lantano; b) mapping de rayos X del La.

La microscopía de fuerza atómica (MFA) está recibiendo un gran interés en el campo de la corrosión gracias a la posibilidad de obtención de imágenes tridimensionales con una resolución a escala atómica de superficies tanto conductoras como no conductoras, permitiendo, por tanto, la caracterización de superficies metálicas antes y después de modificarlas superficialmente [193].

La figura 30 muestra las imágenes obtenidas por MFA para el material A361 tratado por conversión y por electrolisis con Ce. En el tratamiento por conversión se observa que el depósito cubre preferentemente al compuesto intermetálico $\beta\text{-AlFeSi}$ dejando a la matriz y al silicio eutéctico sin recubrir, mientras que en el tratamiento por electrolisis todos estos constituyentes quedan recubiertos por el óxido protector, aunque siempre en mayor medida sobre las agujas de $\beta\text{-AlFeSi}$ debido a su mayor conductividad y carácter catódico. Ambas imágenes sugieren un buen grado de adherencia entre el óxido y la superficie metálica, tal y como han confirmado otros investigadores mediante ensayos normalizados [194].

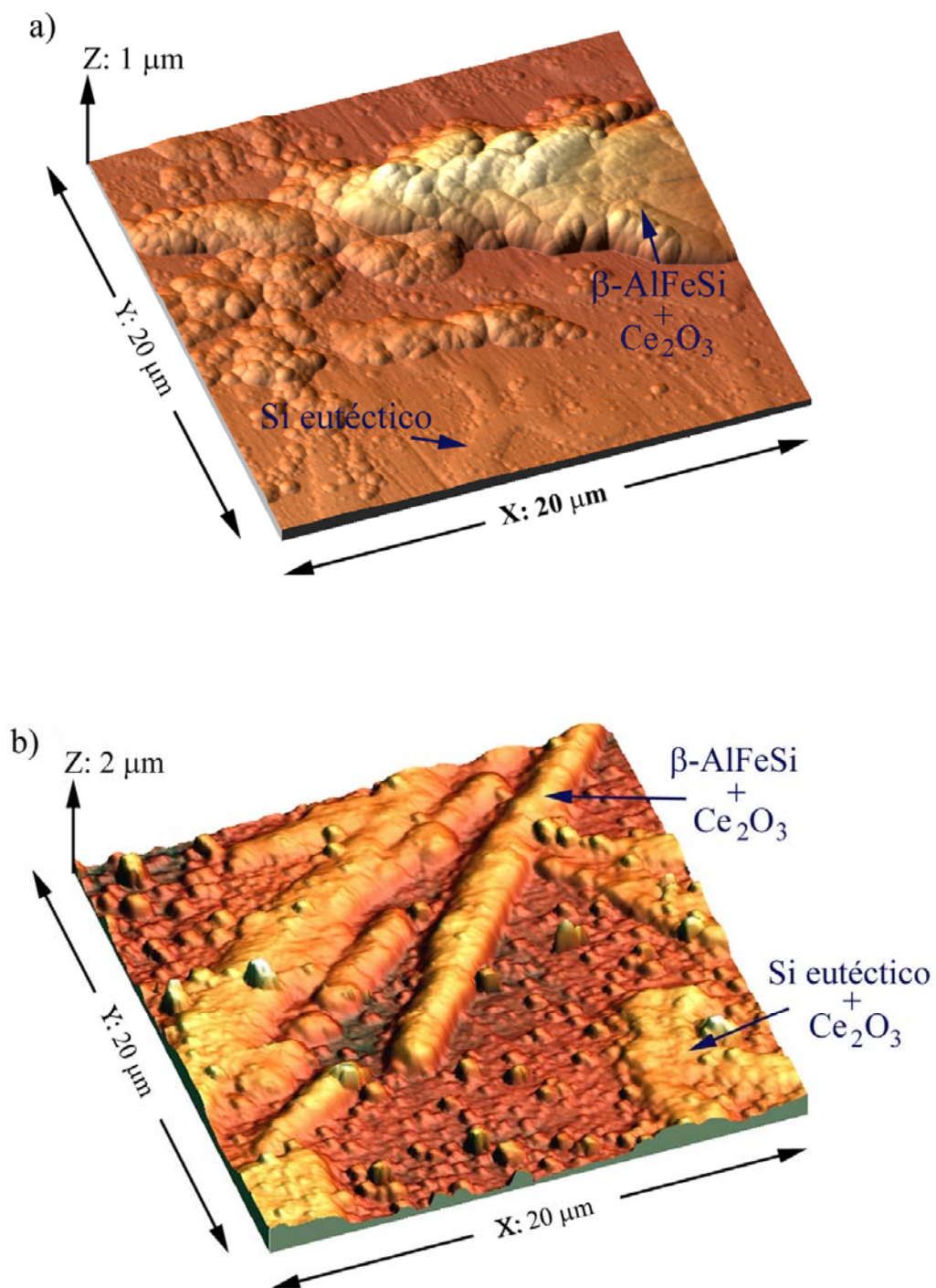


Fig. 30 - Imágenes topográficas de la aleación A361 después del tratamiento con Ce
a) por conversión y b) por electrolisis.



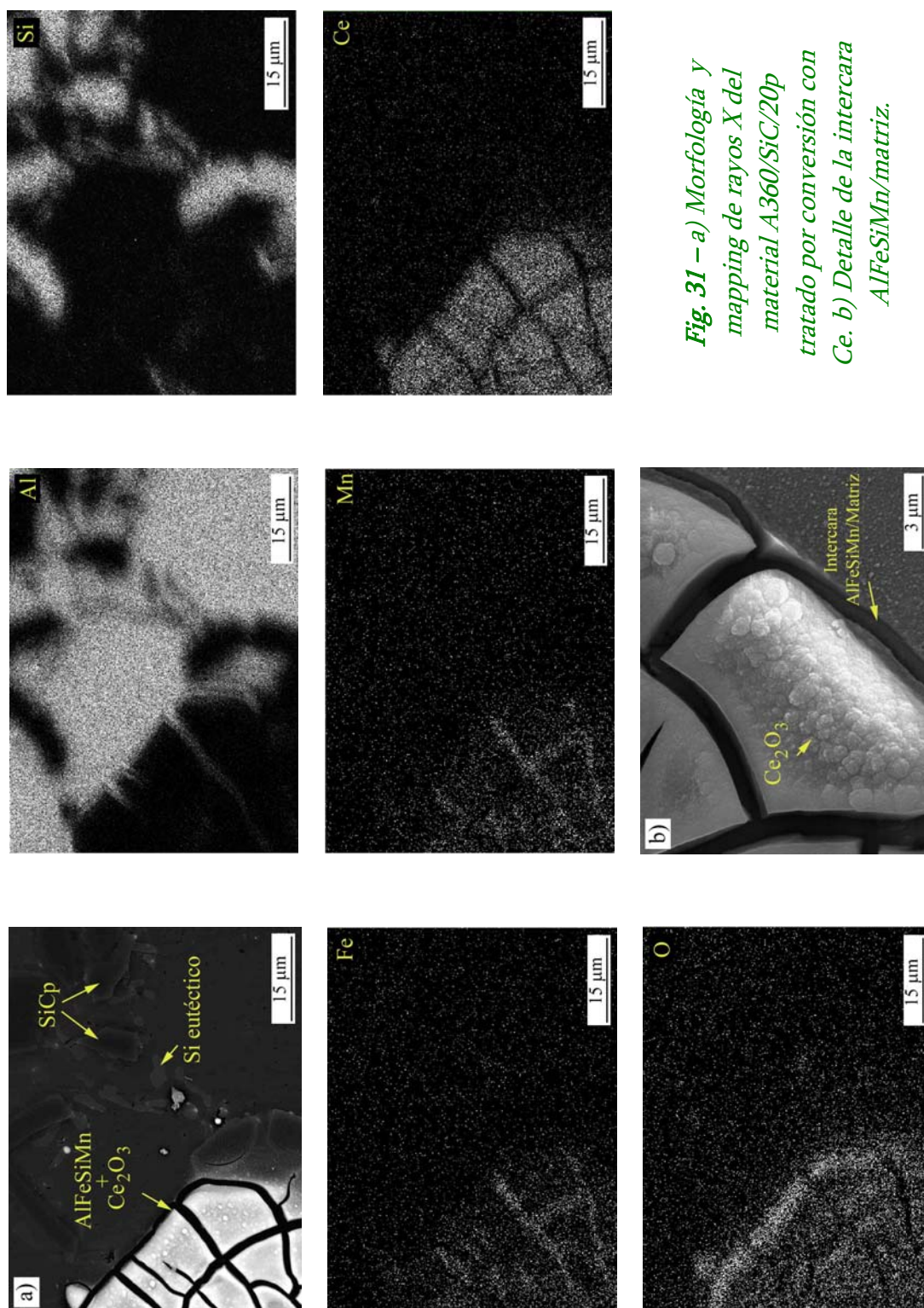
4.1.4.2. Materiales compuestos de matriz A360

a) Tratamientos por conversión

La morfología del recubrimiento sobre la superficie de los materiales compuestos A360/SiCp tratados por conversión difiere con respecto al material de referencia A361, ya que en estos materiales las intercaras matriz/refuerzo favorecen la nucleación de otro tipo de compuestos intermetálicos como el Mg_2Si y el $AlFeSiMn$ que no están presentes en el material A361.

El compuesto intermetálico Mg_2Si no influye mucho en los tratamientos de modificación superficial debido a su pequeño tamaño, escasa cantidad y comportamiento anódico con respecto a la matriz [195]. Por otra parte, el compuesto intermetálico $AlFeSiMn$ ocupa una gran superficie de material y posee un marcado carácter catódico con respecto a la matriz si se compara con la agujas de β - $AlFeSi$ que aparecen en la aleación de referencia [196].

Estos dos factores hacen de este constituyente un elemento idóneo para estos tratamientos donde la presencia de zonas catódicas favorece la precipitación de los productos lantánidos. De este modo, se aprecia claramente en la figura 31 la formación de recubrimiento sobre el compuesto intermetálico $AlFeSiMn$, mientras que no ocurre lo mismo sobre las partículas reforzantes de SiC, a pesar tener un carácter ligeramente catódico, debido a que poseen una menor conductividad [197]. Es posible que con un tratamiento más largo se puedan recubrir estas partículas, pero industrialmente estas condiciones no interesarían. Al igual que en el caso anterior se observa que el recubrimiento está cuarteado, lo cual puede deberse a las tensiones introducidas durante la transformación de hidróxido a óxido de cerio durante la etapa de secado.





La figura 32a muestra la superficie del material A360/SiC/10p después de haber sido tratado por conversión con lantano. Esta imagen junto con el análisis EDS (Figura 32b) demuestra cómo el recubrimiento de lantano cubre en su totalidad a los compuestos intermetálicos AlFeSiMn mientras que la alúmina cubre al resto de la superficie del material.

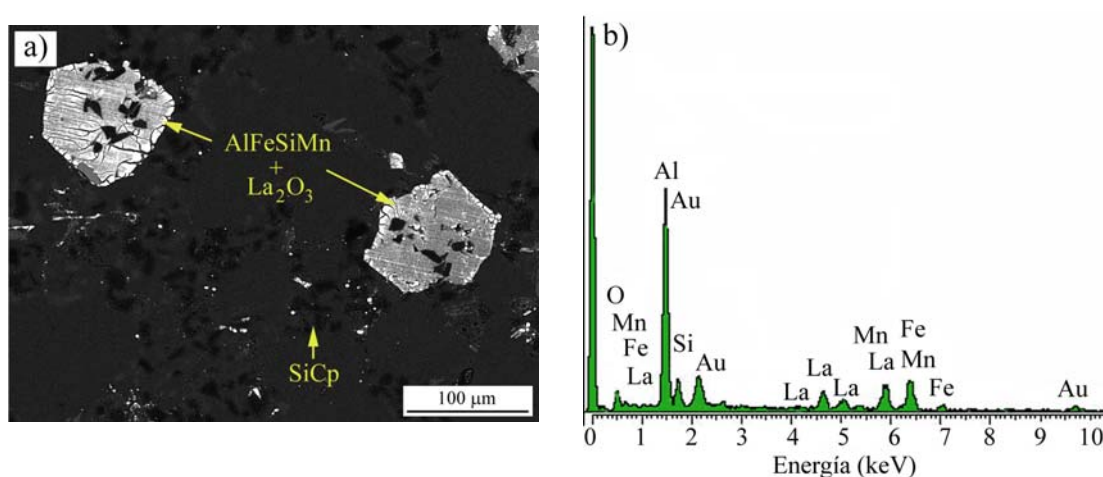


Fig. 32 – a) Superficie del material A360/SiC/10p tratado por conversión con lantano. b) Análisis EDS.

Por tanto, la presencia del refuerzo favorece de forma indirecta una mayor extensión del recubrimiento, ya que aumenta la superficie catódica del material al inducir la nucleación y el crecimiento de compuestos intermetálicos de mayor tamaño y carácter catódico que las agujas de β -AlFeSi presentes en el material de referencia A361.

b) Tratamientos por electrolisis

Como se puede apreciar en la figura 33, la electrodeposición de óxidos/hidróxidos de Ce sobre la superficie del material A360/SiC/10p se produce principalmente sobre el compuesto intermetálico AlFeSiMn.

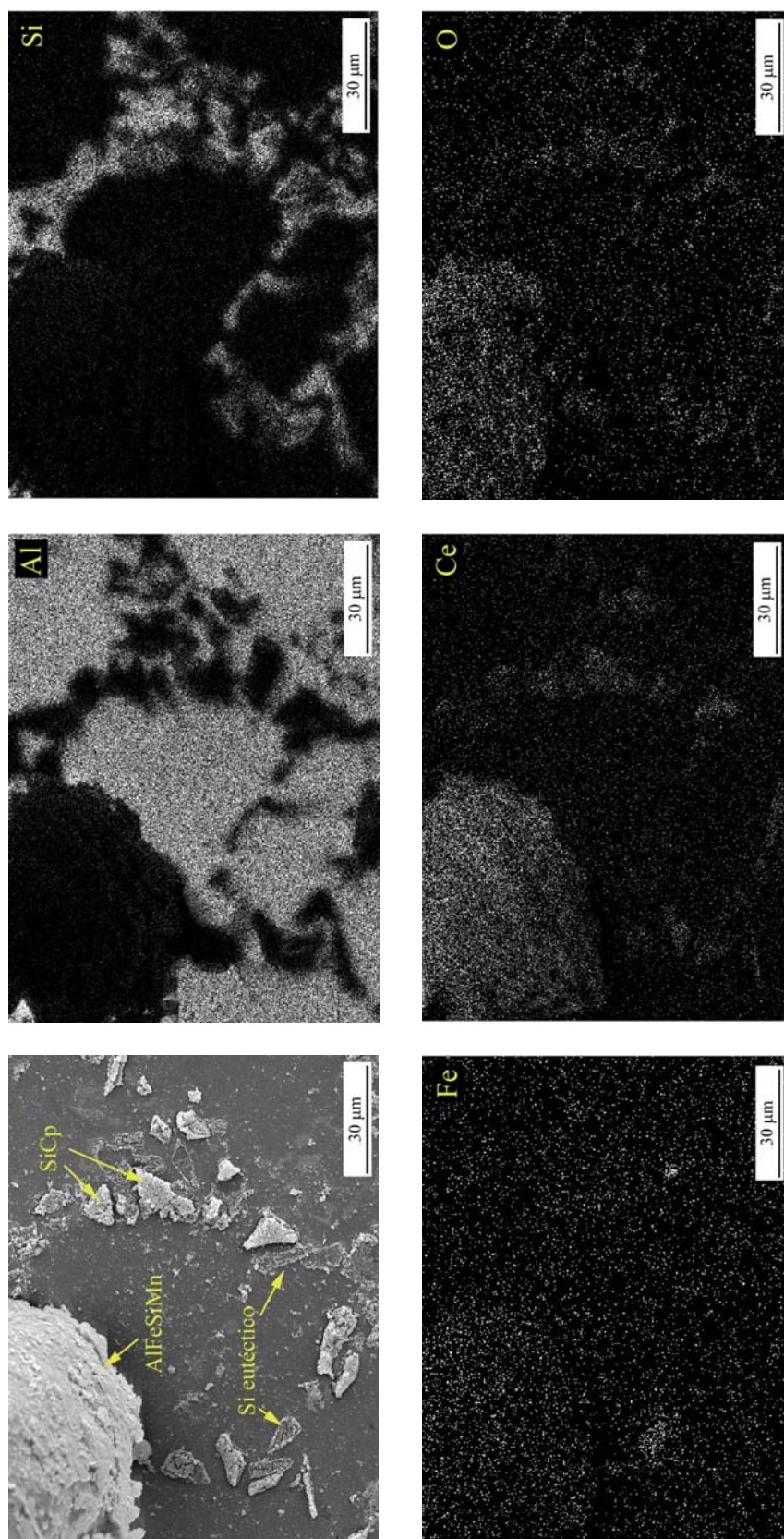


Fig. 33 – Superficie pulida del material A360/SiC/10p tratado por electrolisis con cerio y mapping de rayos X.



También se produce depósito sobre el refuerzo y el silicio eutéctico, lo que justifica el mayor nivel de protección de este tratamiento con respecto al tratamiento por conversión.

Sin embargo, en este tipo de tratamiento no es posible justificar la mayor o menor cantidad de recubrimiento en función del carácter catódico de los constituyentes con respecto a la matriz, ya que durante la electrodeposición toda la superficie se comporta catódicamente. Una posible explicación podría encontrarse en la mayor conductividad del compuesto intermetálico AlFeSiMn con respecto al refuerzo, cuya resistividad (ρ) es $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$, y al silicio en el que ρ varía entre $0,1\text{-}1000 \Omega\cdot\text{cm}$ [35,198].

La figura 34 muestra de forma más detallada varias micrografías y análisis EDS correspondientes a la superficie del material A360/SiC/20p después del tratamiento por electrolisis con cerio. En la figura 34a se observa un depósito de cerio bastante compacto sobre toda la superficie del compuesto intermetálico AlFeSiMn, tal y como confirma el análisis EDS realizado sobre el depósito (Figura 34b). Por otra parte, las figuras 34c-f confirman la existencia de recubrimiento sobre el refuerzo, el silicio eutéctico y la matriz de aluminio, siendo en este último caso donde menos depósito se produce debido a la escasa conductividad de la capa de alúmina protectora que cubre a la matriz (ρ : $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$).

En el tratamiento por electrolisis con lantano el resultado es similar observándose recubrimiento sobre los constituyentes AlFeSiMn, SiCp, Si eutéctico y dendritas α -Al de mayor a menor cantidad respectivamente (Figura 35). En la figura 35b se observa que para las partículas de refuerzo el depósito aparece preferentemente en la intercara matriz/SiCp, ya que en esta zona se produce con mayor facilidad la



reacción de reducción del oxígeno, aunque con el tiempo todas las partículas quedan recubiertas.

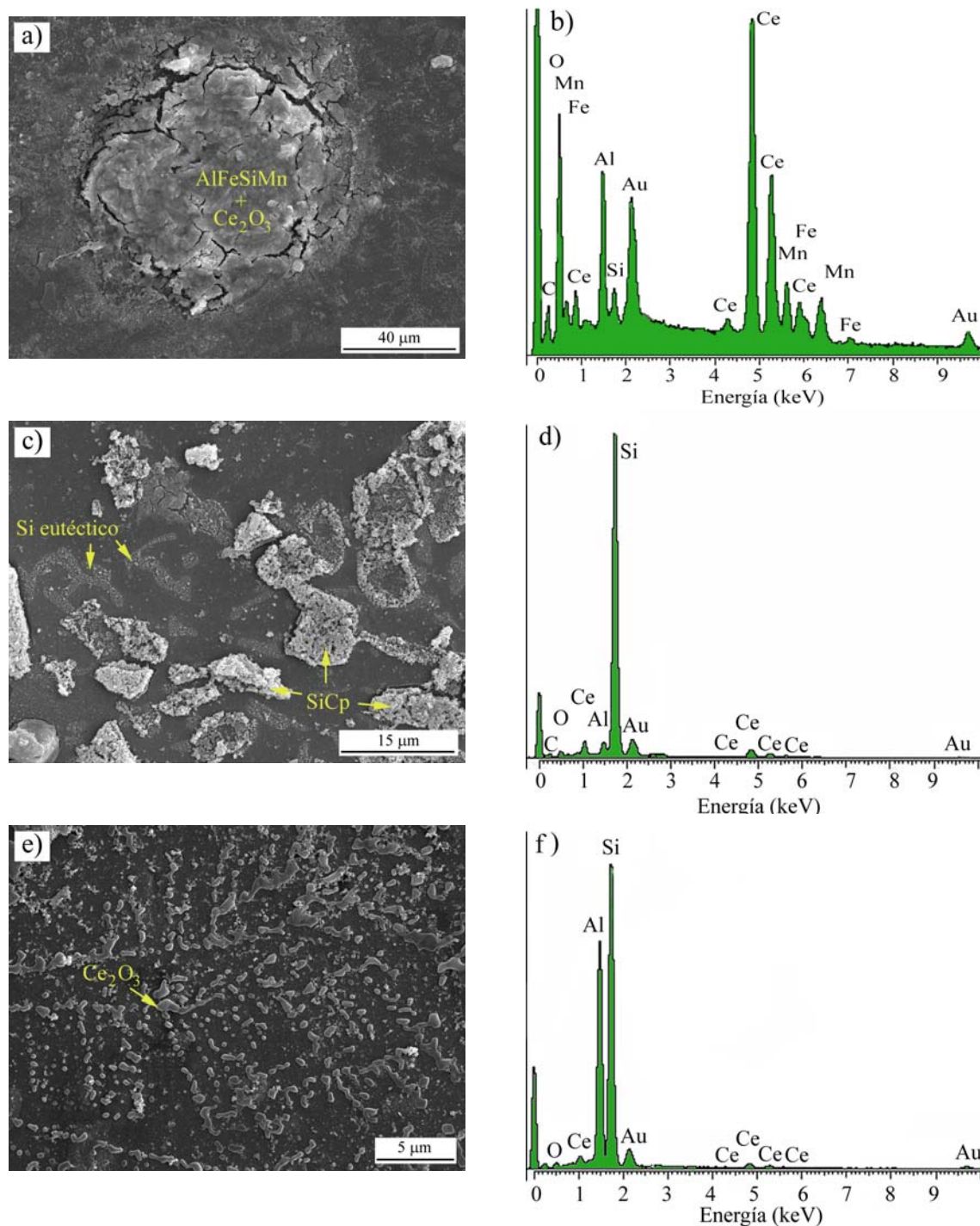
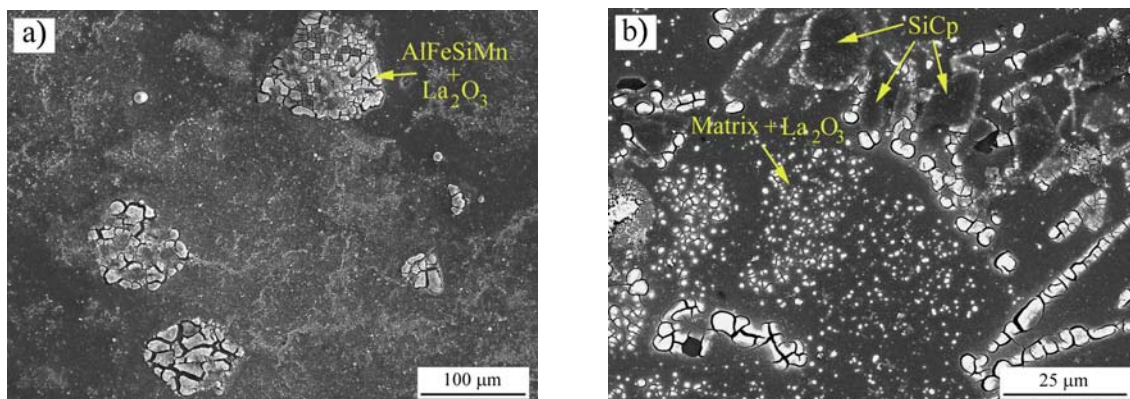


Fig. 34 - Morfología del material A360/SiC/20p tratado por electrolisis con cerio; a) detalle del compuesto intermetálico AlFeSiMn y b) análisis EDS; c) detalle del SiCp y del Si eutéctico; d) análisis EDS sobre SiCp; e) detalle de la matriz y f) análisis EDS.



*Fig. 35 - Morfología del material A360/SiC/10p tratado por electrolisis con lantano;
a) vista general b) detalle.*

Por tanto, queda claro que después del tratamiento por electrolisis, ya sea con Ce o con La, la cantidad de recubrimiento es significativamente superior a la obtenida por el tratamiento de conversión, lo que se traduce en un mayor nivel de protección tal y como se observó mediante las curvas de polarización lineal (Ver figura 25).

Además si se compara la superficie de estos materiales con la del material de referencia A361 después del tratamiento por electrolisis, se deduce de nuevo que el refuerzo favorece de forma indirecta una mayor extensión del recubrimiento lantánido, ya que su presencia favorece la nucleación de compuestos intermetálicos como el AlFeSiMn, de mayor área que las agujas de β -AlFeSi, aumentando así el área de superficie susceptible de recubrimiento.

Las imágenes obtenidas por MFA (Figura 36) confirman estas observaciones y además indican un buen grado de adherencia del recubrimiento sobre los compuestos intermetálicos y sobre el refuerzo, esto último en aquellos casos en los que se modifica la superficie por electrolisis, donde también se ve que el espesor del recubrimiento es superior al obtenido por conversión.

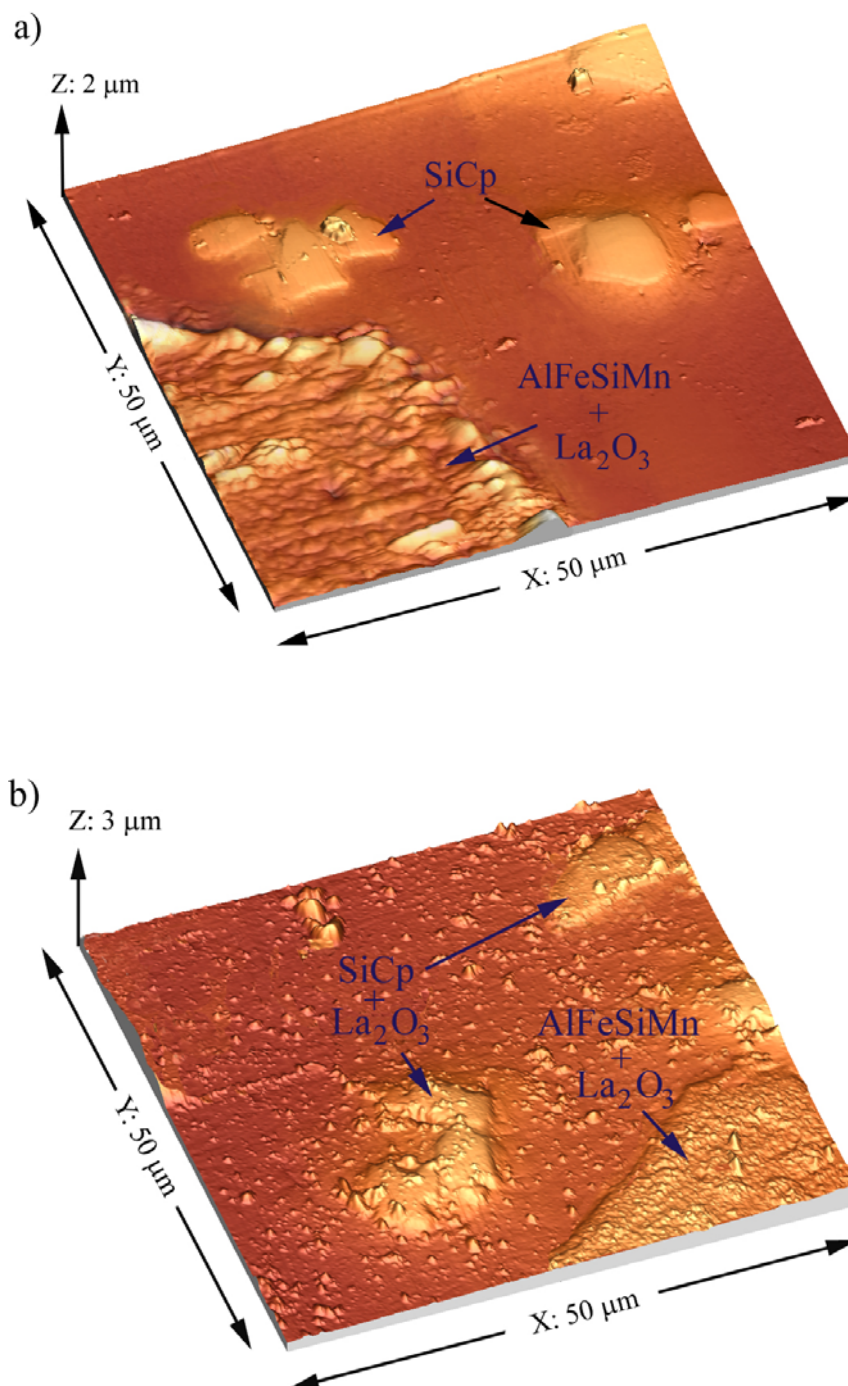


Fig. 36 - Imágenes topográficas del material A360/SiC/10p tratado superficialmente con La: a) conversión y b) electrolisis.



4.1.4.3. Materiales compuestos de matriz A380

a) Tratamientos por conversión

La presencia de Cu y Ni en estos materiales afecta notablemente a la distribución del recubrimiento, ya que dan lugar a varios compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico con respecto a la matriz que los presentes en el material de referencia A361 y en los materiales compuestos de matriz A360.

Se sabe que los tratamientos por conversión con sales lantánidas son procesos de modificación superficial producidos por la diferencia de potencial existente entre los compuestos intermetálicos y la matriz [120]. Por tanto, es lógico pensar que en estos materiales la formación del recubrimiento lantánido se produce preferentemente sobre los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni ($\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$, $\text{AlCuNi}(\text{Fe}, \text{Mn})$, AlCuNi) y en menor extensión sobre el AlFeSiMn . De acuerdo con esto, también debería aparecer depósito sobre el carburo de silicio debido a su carácter ligeramente catódico, aunque la figura 37 indica lo contrario, posiblemente debido a su baja conductividad. Es posible que a mayores tiempos de tratamiento se favorezca el depósito sobre las partículas de refuerzo, aunque industrialmente no sería un proceso económicamente viable.

En el detalle que muestra la figura 37b se observa que la morfología del recubrimiento difiere de la obtenida para los materiales con matriz A360, ya que a pesar de cubrir gran parte de la superficie, debido a una mayor área catódica, forma partículas micrométricas aisladas que recubren a los compuestos intermetálicos presentes en estos materiales de matriz A380. Algunos autores afirman que el par galvánico de varios cientos de milivoltios (≈ 300 mV) que existe entre la matriz y los

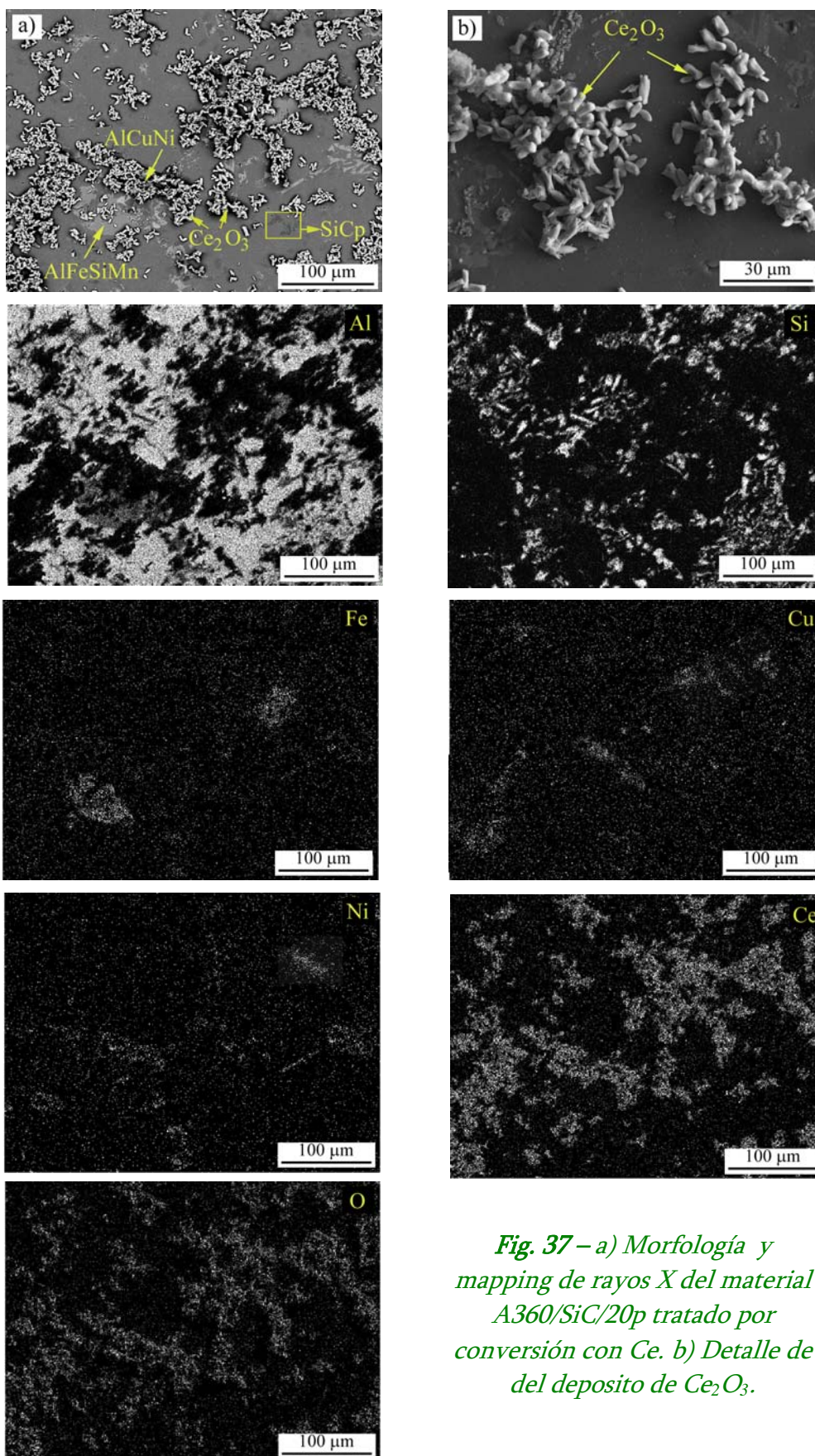


Fig. 37 – a) Morfología y mapping de rayos X del material A360/SiC/20p tratado por conversión con Ce. b) Detalle de del deposito de Ce₂O₃.

compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni favorece una precipitación excesivamente rápida del óxido lantánido impidiendo la formación de un depósito compacto capaz de bloquear por completo la reacción de reducción del oxígeno [199,200]. Sin embargo, otros autores justifican que el cobre presente en los compuestos intermetálicos puede llegar a distribuirse, a través de distintos mecanismos por la superficie metálica, en forma de pequeños clusters favoreciendo la formación de un precipitado más fino y homogéneo sobre la superficie [142].

Resultados similares se han encontrado cuando se tratan estos materiales por conversión con La, aunque el recubrimiento presenta una morfología con mayor carácter acicular que el Ce_2O_3 (Figura 38).

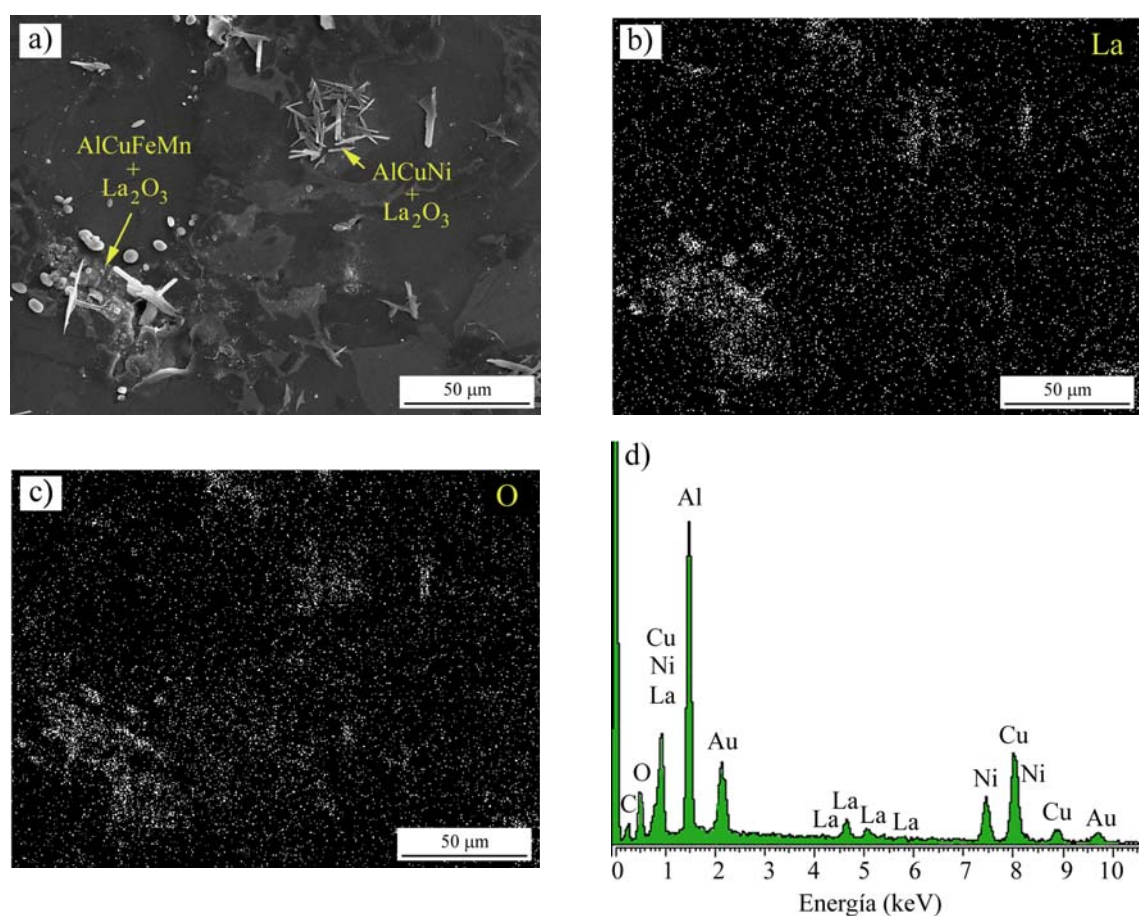


Fig. 38 – a) Morfología del material A380/SiC/10p tratado por conversión con La; mapping de rayos X de los elementos b) La y c) O; d) análisis EDS sobre AlCuNi.



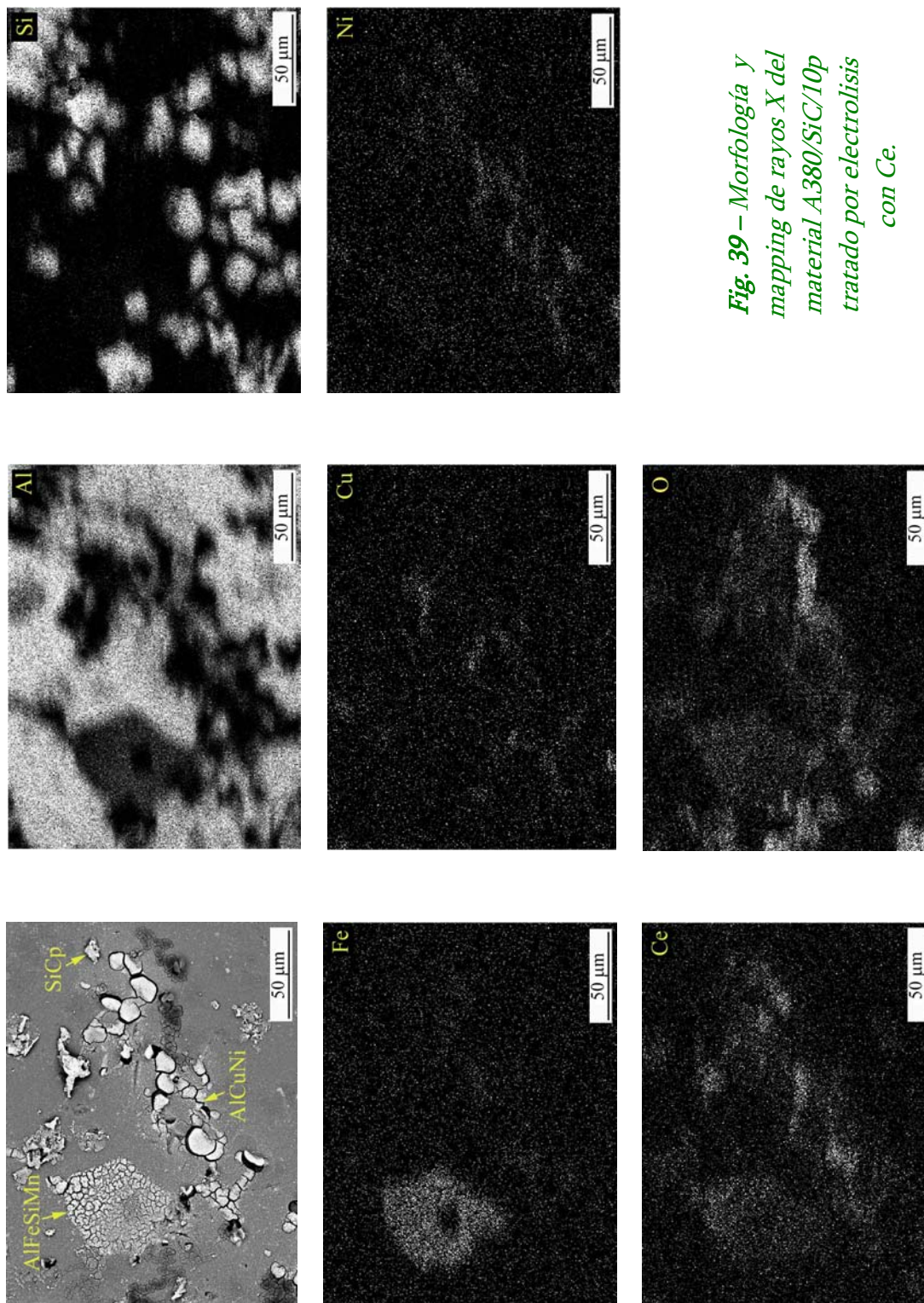
Tanto el mapping de rayos X como el análisis EDS (Figura 38b-d) confirman que el depósito es un hidróxido/óxido de lantano, probablemente La_2O_3 debido a la etapa de secado, y que al igual que en el caso del cerio precipita principalmente sobre los compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico como el AlCuNi.

b) Tratamientos por electrolisis

En los materiales con matriz A380 la modificación superficial mediante activación electroquímica o electrolisis dio lugar a recubrimientos como el que muestra la figura 39; la cantidad de depósito sobre los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni fue significativamente superior a la encontrada sobre el AlFeSiMn, las partículas de refuerzo y la matriz en este orden, relacionado probablemente con la diferente conductividad de estos constituyentes (AlCuNi>AlFeSiMn>SiC>Si>Al₂O₃).

Cuando se comparan los materiales de matriz A360 con los de matriz A380 se observa que en estos últimos el óxido lantánido cubre una mayor extensión de la superficie metálica debido a la mayor concentración de compuestos intermetálicos y, por tanto, a la mayor área susceptible de ser recubierta.

Sin embargo, se vio a partir de las curvas de polarización lineal que en los materiales compuestos con matriz A380 la efectividad del tratamiento era menor, lo que puede explicarse por el gran número de intercaras activas que presentan estos materiales y por el par galvánico existente entre la matriz y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni.



Cuando en lugar de Ce se emplea La, también se observa la formación de “islas” sobre los compuestos intermetálicos, las partículas de refuerzo y la matriz (Figura 39). Este recubrimiento unido a la presencia de la alúmina protectora sobre la matriz da lugar a una capa de carácter mixto sobre toda la superficie que mejora significativamente la resistencia a la corrosión de estos materiales. De nuevo, mediante análisis EDS se comprobó que el óxido/hidróxido de La tiene preferencia a precipitar sobre los constituyentes con mayor conductividad eléctrica, ya que la reacción de reducción del oxígeno se encuentra más favorecida.

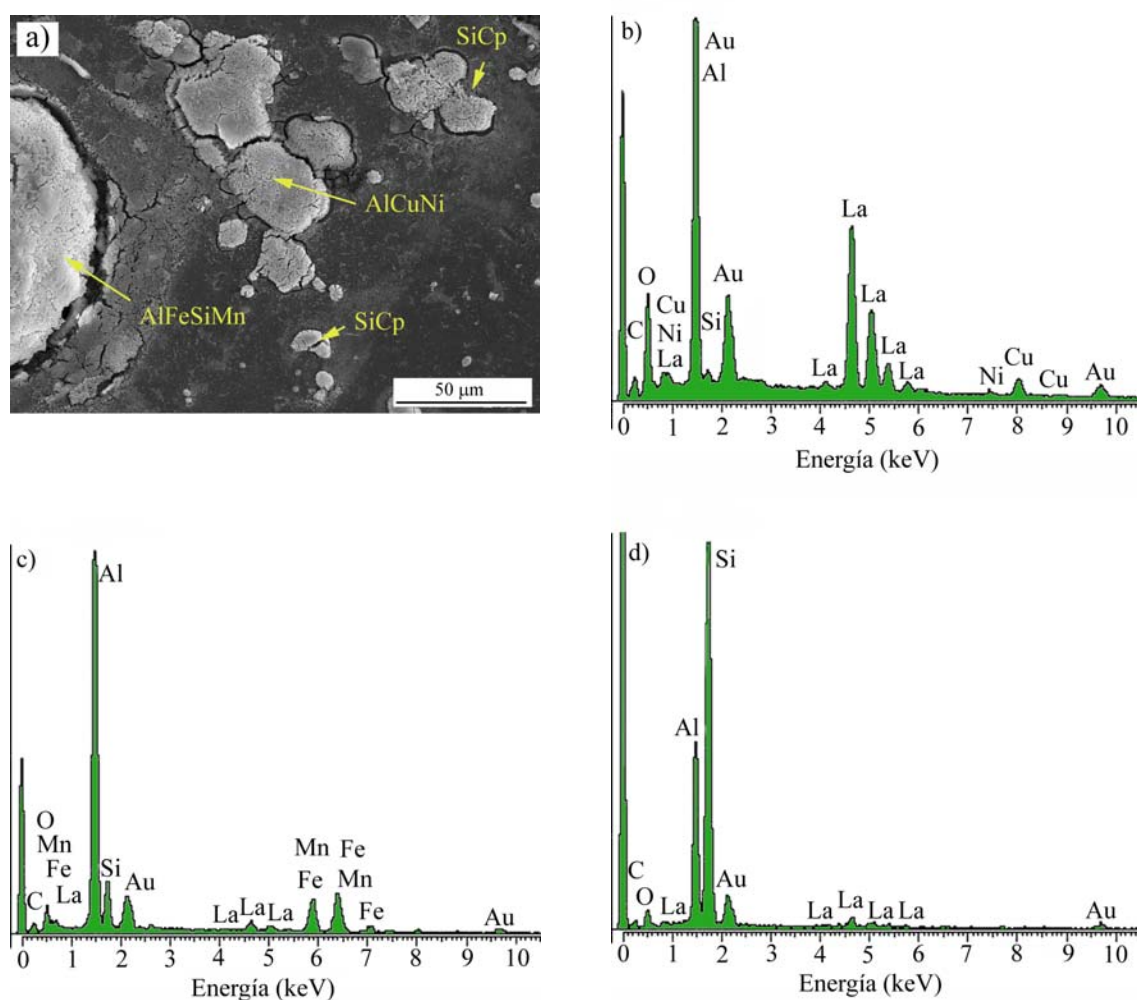


Fig. 39 – a) Morfología del material A380/SiC/10p tratado por electrolisis con La y análisis EDS sobre b) AlCuNi; c) AlFeSiMn y d) matriz.



Las figura 40 muestra las imágenes y perfiles topográficos obtenidos mediante MFA para el material A380/SiC/10p tratado por conversión con cerio y por electrolisis con lantano. En ambas imágenes se observa que, al igual que en microscopía electrónica de barrido, el depósito aparece preferentemente sobre los constituyentes con mayor carácter catódico y conductividad, y más concretamente sobre las intercaras activas matriz/compuesto intermetálico y matriz/SiCp. Por otra parte, estas imágenes sugieren un buen grado de adherencia entre la superficie y el recubrimiento, hecho que ha sido confirmado por los estudios realizados por Wang [194], que observó un nivel de resistencia 5B mediante la norma ASTM D3359-90 [201]. Adicionalmente esta técnica permitió estimar el espesor del recubrimiento, variando entre 0.5-1 μm para los materiales tratados por conversión y entre 2-3 μm para los tratados por electrólisis (Figura 40b-d).

4.1.5. Conclusiones parciales

Una vez optimizados los tratamientos de modificación superficial y caracterizadas las superficies por MEB, EDS y MFA se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Las condiciones óptimas para el proceso de conversión fueron: a) desbaste hasta grado P1200 y desengrasado con alcohol isopropílico en ultrasonidos (5 min, 25°C); b) inmersión de las muestras durante 1h a 50°C en una disolución 3,5% NaCl - 2000 ppm de Ce ó La ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); c) lavado con agua destilada y secado en estufa durante 30 min a 105°C. Para el tratamiento por electrolisis fueron: a) desbaste hasta grado P1200 y desengrasado con alcohol isopropílico en ultrasonidos (5 min, 25°C); b) inmersión en una disolución orgánica: 75% éter mono-butílico del etilenglicol 2000 ppm Ce ó La ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) + 1,5% NaCl; 10 min; 300 rpm; 3 V; 25°C; c) lavado con agua destilada y secado en estufa durante 120 min a 105°C.

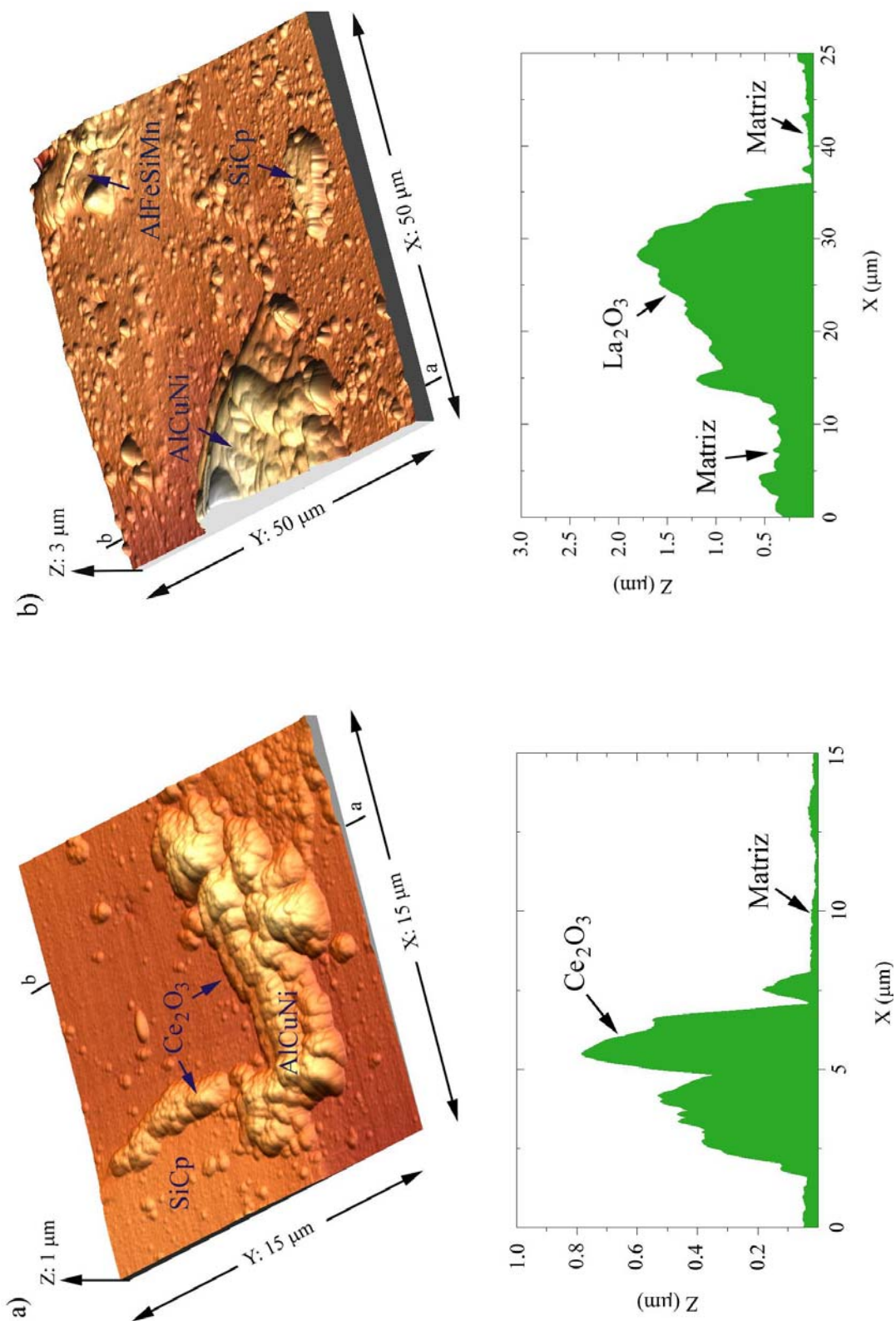


Fig. 40 – Imágenes topográficas y perfiles a lo largo de la línea a-b del material A380/SiC/10p tratado por a) conversión con Ce y b) electrolisis con La.



2. Tanto los tratamientos por conversión como los de electrolisis mejoran la resistencia a la corrosión de todos los materiales estudiados en medios clorurados (3,5% NaCl). En todo caso la protección superficial mediante el tratamiento de electrolisis mejora en dos órdenes de magnitud el comportamiento a la corrosión de los materiales y en un orden de magnitud con respecto al tratamiento por conversión.
3. El nivel de protección alcanzado con la sal de cerio es similar al obtenido con la sal de lantano, siendo algo mejor en el caso del cerio. Esto puede deberse a la capacidad del cerio para pasar de Ce^{3+} a Ce^{4+} lo que otorga al recubrimiento cierta capacidad de autoprotección semejante al caso de los tratamientos por conversión con cromo.
4. En todos los tratamientos el mayor grado de protección lo presenta la aleación de referencia A361. La introducción del refuerzo disminuye ligeramente la capacidad de protección en los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p debido al aumento de intercaras activas, aunque por otra parte favorece de forma indirecta una mayor cantidad de recubrimiento debido a la formación de compuestos intermetálicos de gran tamaño como el AlFeSiMn que aumentan el área catódica. En los materiales con matriz A380 es donde menor factor de protección se consigue, debido a la presencia de pares galvánicos entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, siendo prácticamente inapreciable el efecto del contenido en refuerzo.
5. El aumento de la resistencia de polarización (R_p) y por tanto la disminución de la velocidad de corrosión (V_{corr}) en los tratamientos por conversión y en los de electrolisis se debe al bloqueo de las zonas catódicas por parte de



compuestos lantánidos. Por microscopía electrónica de barrido se ha detectado que estos productos son óxidos/hidróxidos de Ce ó La que se depositan sobre las zonas de mayor carácter catódico y conductividad: β -AlFeSi en el material A361, AlFeSiMn en los materiales compuestos con matriz A360 y compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni en los materiales compuestos con matriz A380.

6. La mayor protección obtenida en el tratamiento por electrolisis se debe a una mayor extensión del recubrimiento, ya que durante el proceso de deposición toda la superficie actúa catódicamente bloqueándose, al menos parcialmente, las intercaras activas matriz/compuestos intermetálicos y matriz/SiCp. También se consigue depósito sobre la matriz, aunque en muy poca cantidad debido a la poca conductividad de la capa de alúmina protectora que cubre al material.
7. Mediante MFA se ha observado que el recubrimiento posee buena adherencia y que su espesor varía entre 0,5-1 μm y 2-3 μm para los materiales tratados por conversión y electrolisis respectivamente.
8. En los dos tipos de tratamientos se observó un agrietamiento del depósito, debido, posiblemente, a las tensiones generadas durante la etapa de secado posterior al tratamiento.

De acuerdo con esto es posible plantear el mecanismo que muestra la figura 41.

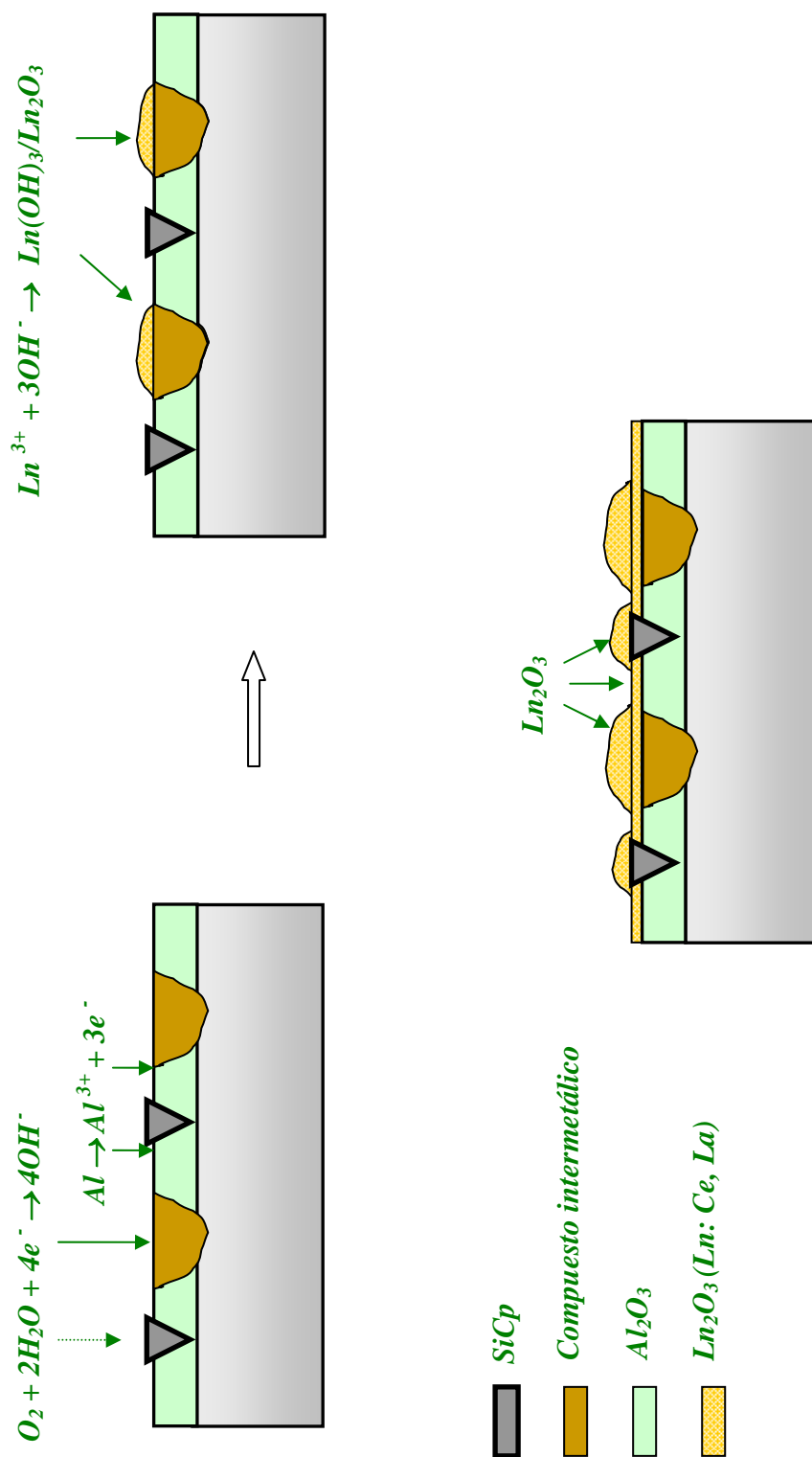


Fig. 41 – Esquema del mecanismo de protección de los materiales compuestos estudiados modificados superficialmente con sales lantánidas.



- Tratamiento por conversión

- a) En un primer instante se produce la reacción de reducción del oxígeno sobre las zonas catódicas de la superficie metálica. Al mismo tiempo se produce la reacción anódica de disolución del aluminio en las intercaras matriz/compuestos intermetálicos y matriz/SiCp (Figura 41a).
- b) El aumento del pH producido por los aniones OH^- generados favorece la precipitación de los hidróxidos/óxidos de cerio ó lantano sobre las zonas catódicas bloqueando, al menos parcialmente, el proceso de corrosión. Probablemente, precipita primero el hidróxido y después durante la etapa de secado éste da lugar al óxido agrietado que se ha observado por MEB y EDS (Ce_2O_3 ó La_2O_3).
- c) El depósito se produce preferentemente sobre los constituyentes de mayor conductividad y carácter catódico, es decir, sobre los compuestos intermetálicos (AlCuNi, AlFeSiMn, β -AlFeSi, etc.). Es posible que a mayores tiempos de tratamiento se produzca depósito sobre las partículas de refuerzo, poco conductoras y ligeramente catódicas con respecto a la matriz, aunque no interesa alargar el tiempo de tratamiento.
- d) El resultado es un recubrimiento de carácter mixto: óxido lantánido sobre los compuestos intermetálicos y capa de alúmina protectora sobre la matriz (Figura 41).



- Tratamiento por electrolisis

- a) Durante el tratamiento toda la superficie actúa catódicamente favoreciéndose una mayor extensión del recubrimiento. Se protegen preferentemente los compuestos intermetálicos debido a su mayor conductividad en comparación con el SiCp y la matriz, que también se recubren aunque con menor cantidad de depósito.
- b) La composición del depósito es la misma que en el tratamiento por conversión (Ce_2O_3 ó La_2O_3), aunque es más compacto debido a la presencia de un disolvente orgánico durante el tratamiento (Figura 42c).



4.2. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN CÁMARA DE NIEBLA SALINA

4.2.1. Ensayos gravimétricos

a) Materiales sin tratar

En la figura 42 se muestran las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para todos los materiales estudiados antes de ser sometidos a tratamientos de modificación superficial.

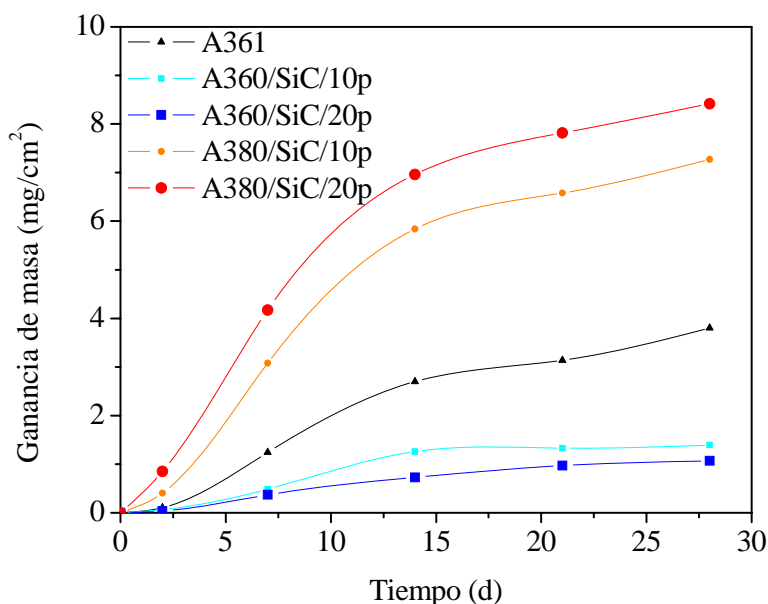


Fig. 42 – Curvas de ganancia de masa en función del tiempo de exposición en cámara de niebla salina para los materiales objeto de estudio.

Se observa que la ganancia de masa después de 28 días para los materiales compuestos de matriz A360 es aproximadamente 1.4 mg/cm^2 , mientras que para la aleación de referencia A361 es unas 3 veces superior debido posiblemente a una mayor superficie de aluminio expuesta al medio agresivo (3.8 mg/cm^2). En los



materiales con matriz A380 la ganancia en masa se duplica con respecto a la aleación A361 y es unas 6 veces superior a la de los materiales A360 debido a la formación del par galvánico entre la matriz de Al y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, que acelera la nucleación y el crecimiento de productos de corrosión sobre la superficie del material [202].

Al igual que en los resultados obtenidos por otros investigadores se observa que las partículas de refuerzo prácticamente no influyen en los valores de ganancia de masa observados, siendo la composición de la matriz el factor más importante [41,202-204]. Así por ejemplo, existen materiales base hierro y la aleación de aluminio A390, que compiten en diversas aplicaciones con los materiales compuestos Al/SiC, y que sufren un mayor deterioro en este medio a pesar de no presentar fase de refuerzo [205].

En la tabla 9 se muestran las leyes cinéticas experimentales obtenidas para todos los materiales en los 15 primeros días de exposición al medio agresivo, donde la curva sigue una trayectoria lineal: ($y = kt$), siendo y la ganancia de masa, k una constante de proporcionalidad y t el tiempo de inmersión.

Para tiempos superiores a 15 días la trayectoria de las curvas sigue una tendencia asintótica, normalmente asociada con la formación de una capa protectora o al menos parcialmente protectora de productos de corrosión de hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$, bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) o bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en función del material y las condiciones de ensayo [206].



Tabla 9. Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para los materiales sin tratar.

Material	Ley Cinética $y = kt$ (y (mg/cm^2); t (d)) $t < 15$ días	R^2
A361	0,200 t	0,995
A360/SiC/10p	0,092 t	0,992
A360/SiC/20p	0,054 t	0,995
A380/SiC/10p	0,432 t	0,996
A380/SiC/20p	0,509 t	0,993

Se observa que la constante cinética es aproximadamente 2,5 veces superior en los materiales compuestos de matriz A380 con respecto a la aleación de referencia A361 debido al efecto del par galvánico Al/Cu-Ni. También se observa que dicha aleación de referencia se corroe a una velocidad mayor que los materiales de matriz A360 debido probablemente a una mayor superficie de aluminio expuesta al medio agresivo.

Por tanto, a partir de las curvas de los ensayos gravimétricos y de los datos cinéticos se concluye que la composición de la matriz de los materiales tiene mucha más importancia que el efecto de la adición de partículas de SiC en la resistencia a la corrosión de estos materiales en niebla salina.

b) Materiales tratados por conversión

En la figura 43 se muestran las curvas cinéticas obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para todos los materiales tratados por conversión con Ce y La.

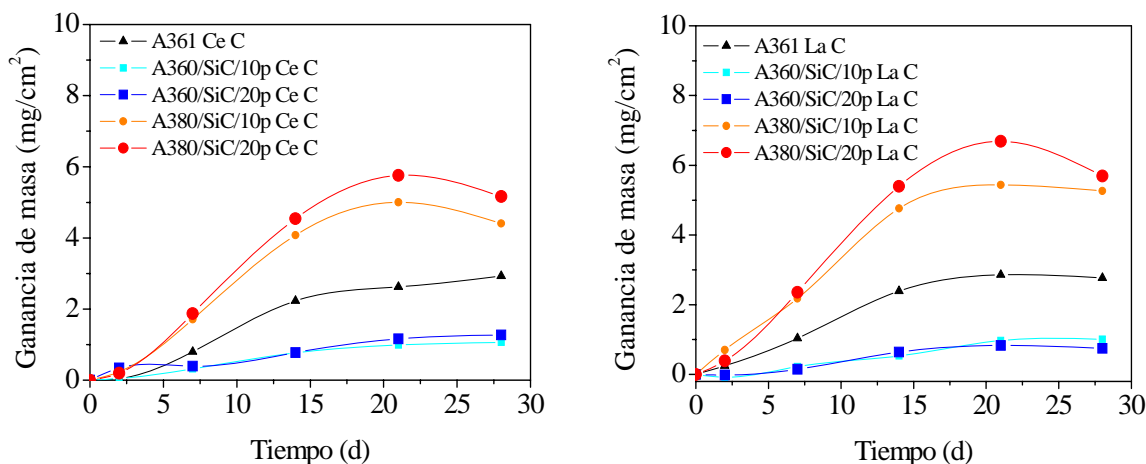


Fig. 43 – Curvas de ganancia de masa en función del tiempo de exposición en cámara de niebla salina para los materiales tratados por conversión con Ce y La.

Al igual que en los materiales sin tratar se observa que la mayor ganancia de masa la presentan los materiales compuestos con matriz A380 y que la aleación A361 se comporta ligeramente peor que los materiales A360/SiC/10-20p. También se aprecia que los materiales A380 tratados por conversión tanto con Ce como con La presentan pérdidas de masa a partir de 21 días de ensayo. Este fenómeno puede asociarse a la existencia de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la película de productos de corrosión favorecidos por la presencia de las partículas de refuerzo que impiden la formación de una película continua y uniforme de alúmina (Al_2O_3) sobre su superficie dejando al material desnudo frente al medio agresivo y acelerando su grado de degradación [204].

En los materiales con matriz A360 el trazado de las curvas cinéticas tiende a ser asintótico, sin embargo, no se descarta la posibilidad de que a tiempos de exposición elevados y con el crecimiento de la película, se produzcan también ciclos de crecimiento/desprendimiento como los observados en los materiales de matriz A380, aunque de menor intensidad debido a que no contienen Cu y Ni.



La tabla 10 muestra las leyes cinéticas experimentales obtenidas para todos los materiales tratados por conversión con Ce y La durante los primeros 15 días en cámara de niebla salina.

Tabla 10. Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para los materiales tratados por conversión.

Material		Ley Cinética $y = kt$ (y (mg/cm^2); t (d)) $t < 15$ días	R^2
Ce C	A361	0,164 t	0,987
	A360/SiC/10p	0,046 t	0,997
	A360/SiC/20p	0,028 t	0,994
	A380/SiC/10p	0,299 t	0,995
	A380/SiC/20p	0,334 t	0,994
La C	A361	0,172 t	0,997
	A360/SiC/10p	0,050 t	0,996
	A360/SiC/20p	0,055 t	0,984
	A380/SiC/10p	0,337 t	0,998
	A380/SiC/20p	0,394 t	0,996

En los tratamientos de conversión tanto con Ce como con La se observa que las constantes cinéticas prácticamente se duplican cuando la matriz contiene Cu y Ni debido al par galvánico Al/Cu-Ni respecto al material de referencia. Además, se observa que las constantes cinéticas son similares independientemente del elemento lantánido empleado cuando se compara cada material tratado con Ce o con La, por lo que la proporción de refuerzo y la composición del material afectan de forma análoga en ambos tratamientos.



c) Materiales tratados por electrolisis

Al igual que en los materiales sin tratar y tratados por conversión se observan dos tipos de comportamiento; por una parte los materiales con matriz A360 presentan un trazado bastante similar al de la aleación de referencia A361, debido a la escasa influencia del refuerzo en la velocidad de crecimiento de la película de corrosión, mientras que por otro lado, los materiales compuestos con matriz A380 presentan mayor degradación debido al par galvánico Al/Cu-Ni, que unido a la presencia de refuerzo favorecen la existencia de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la película de corrosión para tiempos superiores a 21 días (Figura 44).

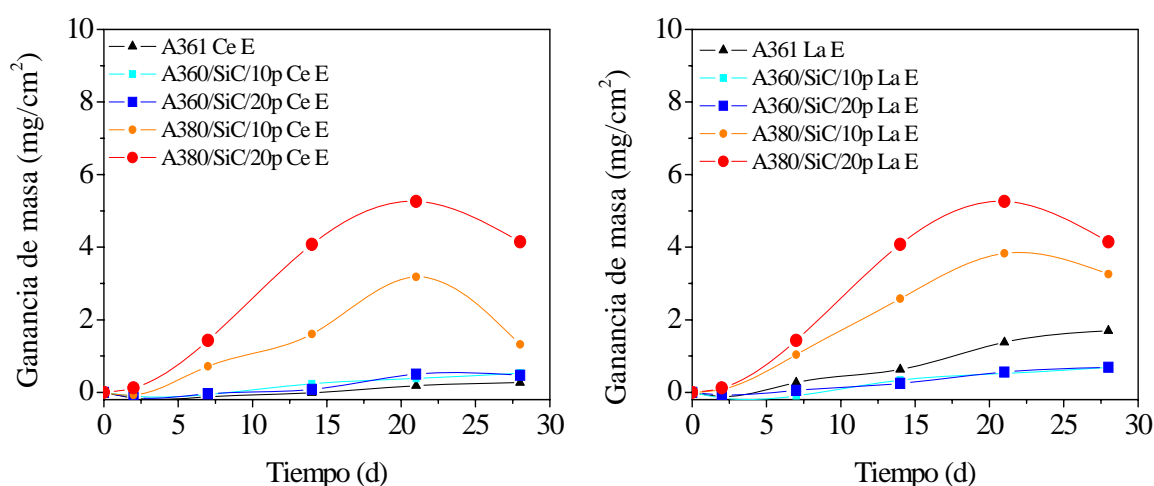


Fig. 44 – Curvas de ganancia de masa en función del tiempo de exposición en cámara de niebla salina para los materiales tratados por electrolisis con Ce y La.

En la tabla 11 se muestran las leyes cinéticas experimentales obtenidas para todos los materiales modificados por electrolisis. Tanto con Ce como con La las constantes cinéticas obtenidas para cada material son similares, siendo algo mejores cuando se recubre con Ce. El efecto del refuerzo es relativamente bajo, ya que las constantes cinéticas de los materiales A360 con 10 y 20% de partículas de SiC son del mismo orden de magnitud que en el material sin reforzar A361. Sin embargo, el efecto de la



composición es bastante más significativo, ya que la constante cinética varía entre un factor de 3 y 20 veces más que la observada en la aleación de referencia A361 debido a los pares galvánicos entre la matriz de Al y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni.

Tabla 11. Leyes cinéticas experimentales obtenidas mediante el ensayo gravimétrico en cámara de niebla salina para los materiales tratados por electrolisis.

Material		Ley Cinética y = kt (y (mg/cm²); t (d))	R²
		t<15 días	
Ce E	A361	0,012 t	0,984
	A360/SiC/10p	0,029 t	0,987
	A360/SiC/20p	0,019 t	0,955
	A380/SiC/10p	0,123 t	0,986
	A380/SiC/20p	0,231 t	0,990
La E	A361	0,061 t	0,993
	A360/SiC/10p	0,042 t	0,981
	A360/SiC/20p	0,026 t	0,998
	A380/SiC/10p	0,190 t	0,997
	A380/SiC/20p	0,237 t	0,992

d) Comparación de los tratamientos

La figura 45 muestra las curvas de ganancia de masa después de 28 días en cámara de niebla salina para cada material sin tratar y modificado con sales lantánidas tanto por conversión como por electrolisis.

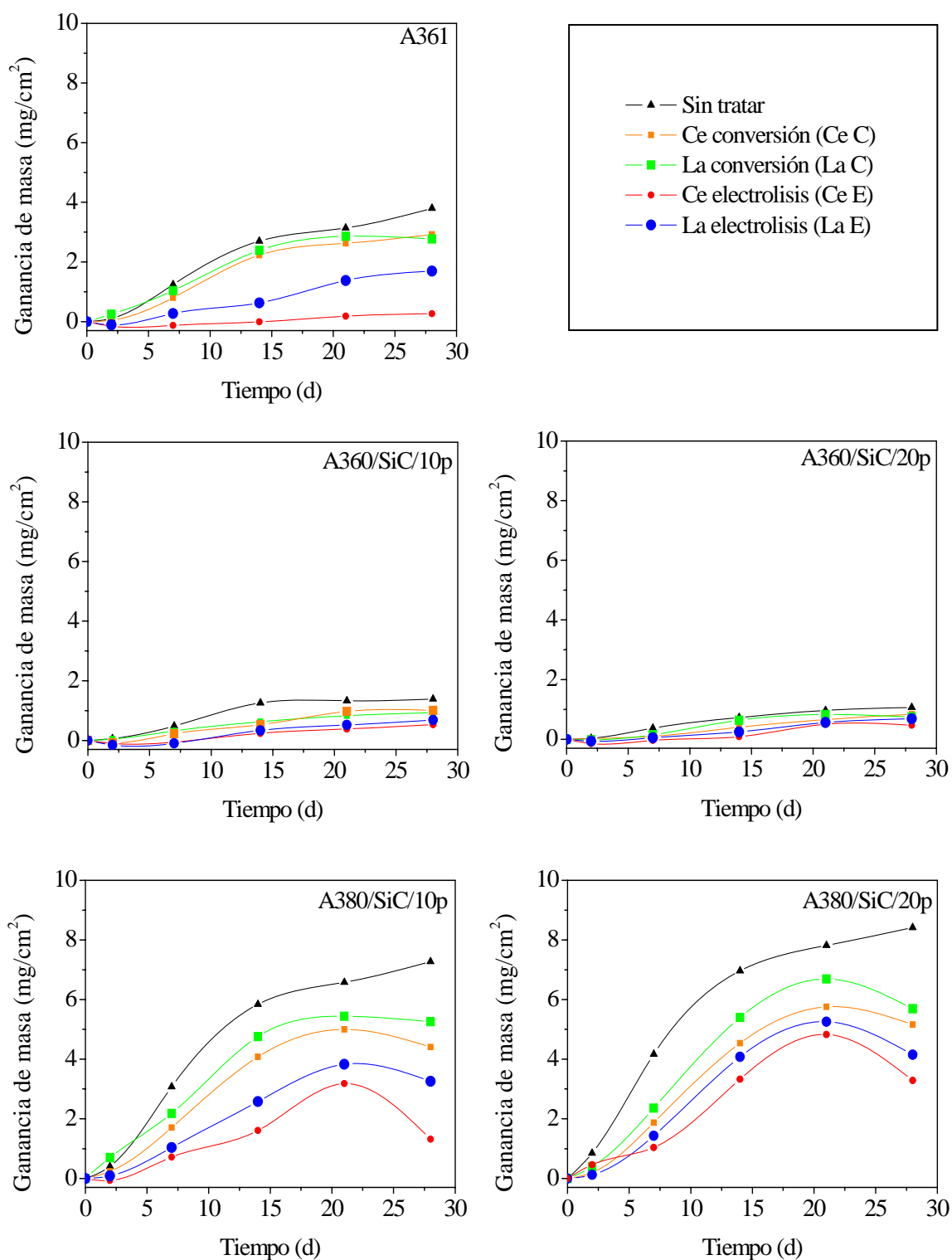


Fig. 45 – Curvas de ganancia de masa frente al tiempo de exposición en cámara de niebla salina para cada material en función del tratamiento de modificación superficial.



En el material A361 se observa que los tratamientos de conversión (Ce C y La C) reducen ligeramente la velocidad del proceso de corrosión. Por otro lado, los tratamientos por electrolisis (Ce E y La E) mejoran sustancialmente el comportamiento de este material en cámara de niebla salina situándose la ganancia de masa a valores relativamente bajos después de 28 días de ensayo ($y_{(Ce E)} = 0.26 \text{ mg/cm}^2$; $y_{(La E)} = 1.69 \text{ mg/cm}^2$).

Las curvas de los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p muestran un trazado similar al del material de referencia A361. Los tratamientos de conversión mejoran ligeramente el comportamiento en cámara de niebla salina, mientras que los tratamientos por electrolisis lo hacen en mayor medida ($y \approx 0.5 \text{ mg/cm}^2$). En todos los casos, estos materiales siempre se sitúan por debajo del material A361 debido a que este último presenta una mayor superficie de aluminio susceptible a la corrosión. Por tanto, se puede afirmar después de estudiar las curvas cinéticas que la introducción del refuerzo no afecta de forma significativa a la resistencia a la corrosión en atmósfera de niebla salina ni a la efectividad de los tratamientos de modificación superficial.

Al comparar las curvas de ganancia de masa para los materiales con matriz A380 se deduce que, tanto por conversión como por electrolisis se consigue mejorar su comportamiento en niebla salina, especialmente mediante este último tratamiento; sin embargo, la presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni con marcado carácter catódico con respecto a la matriz de aluminio sigue dando lugar a una velocidad de corrosión elevada en este medio ($y \approx 3 \text{ mg/cm}^2$). Otra diferencia con respecto a los materiales de matriz A360 es la aparición de ciclos de crecimiento/desprendimiento de la película de corrosión como consecuencia de la acción conjunta del par galvánico Al/Cu-Ni y la presencia del refuerzo que interrumpe la continuidad de la capa de alúmina protectora sobre la matriz. Estos



ciclos aceleran la degradación de estos materiales ya que al desprenderse la película de productos de corrosión se favorece el contacto de la superficie desnuda con el medio agresivo dando lugar a una nueva película, que a su vez facilita el desprendimiento de estos productos formados inicialmente.

Otra conclusión que se obtiene al observar la figura 45 es que, independientemente del material y tipo de tratamiento se observa que el poder protector del Ce es superior al del La aunque del mismo orden de magnitud.

4.2.2. Caracterización de los productos de corrosión

4.2.2.1. Materiales sin tratar

a) Aleación de referencia A361

La figura 46a muestra la morfología superficial del material A361 después de su exposición a la atmósfera de niebla salina durante 2 días. Se observa la formación de una capa gruesa de productos de corrosión que cubre parcialmente la superficie y núcleos blancos que probablemente sean $\text{Al}(\text{OH})_3$ [152].

En la figura 46b se aprecia que la película de productos de corrosión está cuarteada, produciéndose el desprendimiento en algunas zonas y que justifica el aspecto de la figura 46a. Esta capa de productos de corrosión corresponde a un fenómeno de corrosión generalizada por hidratación y crecimiento de la capa de alúmina original, dando lugar al agrietamiento posterior y que permite la penetración del medio agresivo hacia el material y, por tanto, un mayor ataque, debido bien a un cambio de volumen o a la etapa de secado posterior al ensayo. Por otra parte, en la figura 46c se observa que también tiene lugar un ataque localizado



por picadura en presencia de aniones Cl^- , nucleado principalmente en las intercaras matriz/compuesto intermetálico ($\beta\text{-AlFeSi}$) dando lugar a la aparición de pequeños núcleos de productos de corrosión.

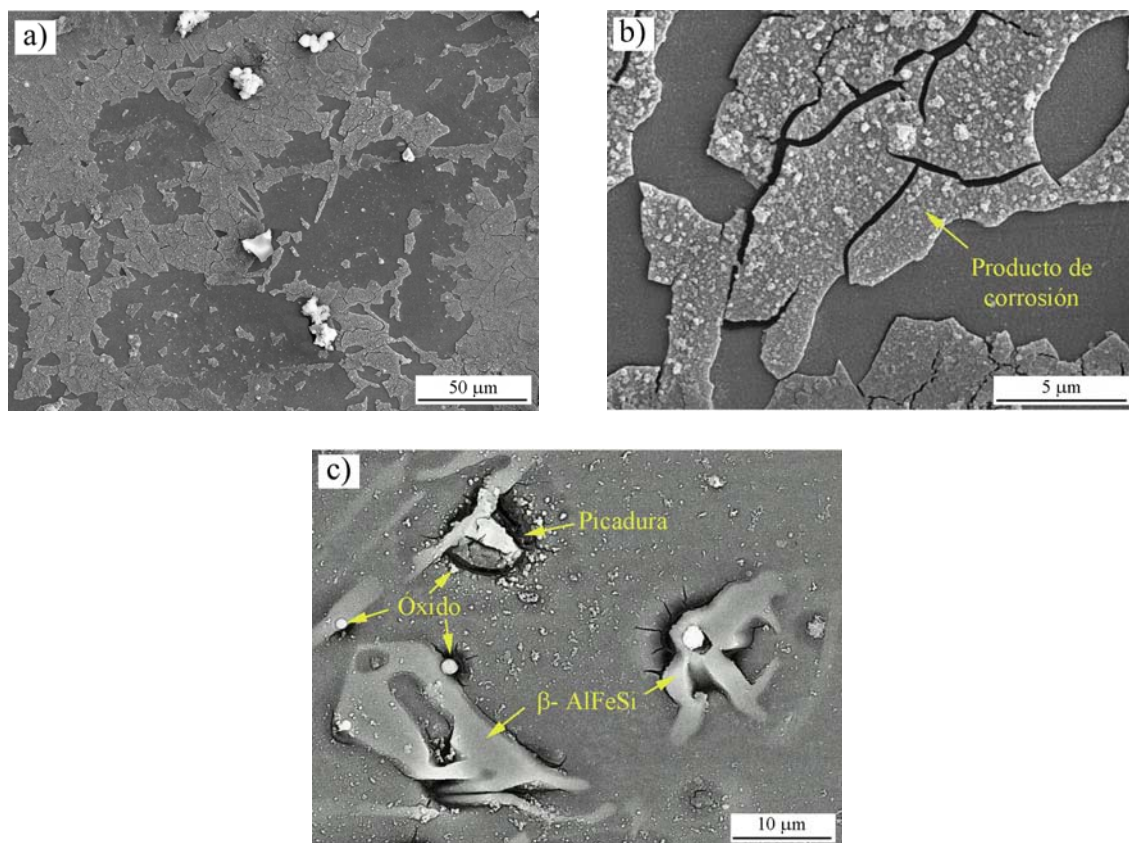


Fig. 46 – a) Aspecto superficial de la aleación A361 después de 2 días en niebla salina; b) detalle del ataque generalizado; c) detalle del ataque por picadura.

b) Materiales compuestos con matriz A360

La figura 47a muestra la superficie del material A360/SiC/20p después de su exposición a la atmósfera de niebla salina durante 2 días. El ataque localizado ocurre principalmente en la intercara matriz/SiCp observándose la aparición de grietas alrededor de los núcleos de productos de corrosión (Figura 47b). Por tanto, la incorporación del refuerzo acelera la nucleación, crecimiento y agrietamiento de la



película de corrosión al impedir la formación de una película de alúmina continua y uniforme sobre la superficie del material.

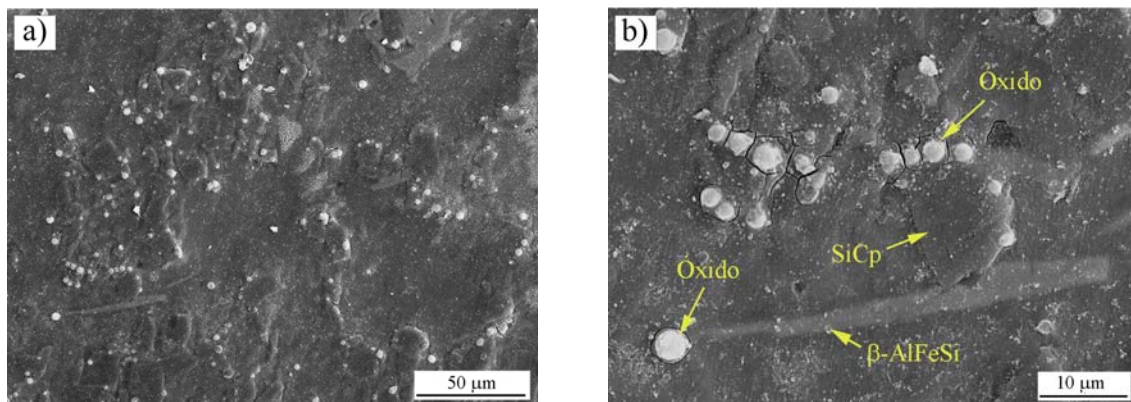


Fig. 47 – a) Aspecto superficial de la aleación A360/SiC/10p después de 2 días en niebla salina; b) detalle de la micrografía anterior.

c) Materiales compuestos con matriz A380

La figura 48a muestra la superficie del material A380/SiC/10p después de 2 días en niebla salina. Se observa que toda la superficie está cubierta por los productos de corrosión y que el ataque comienza preferentemente en la intercara matriz/compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni (Figura 48b).

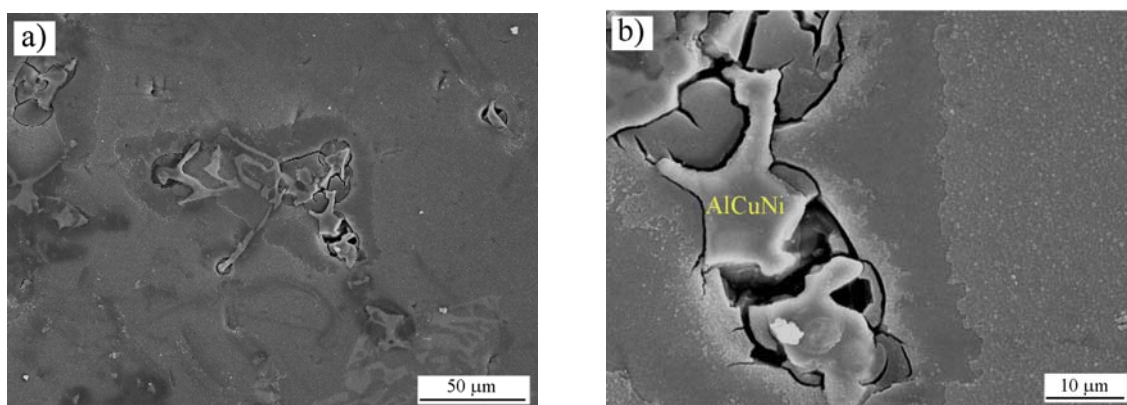


Fig. 48 – Aspecto superficial de la aleación A380/SiC/10p después de 2 días en niebla salina: a) vista general y b) detalle.

4.2.2.2. Materiales tratados por conversión

a) Aleación de referencia A361

En la figura 49a se muestra la superficie de la aleación A361 tratada por conversión con Ce después de dos días de exposición a la atmósfera salina. Se observa que el bloqueo de la reacción catódica por parte de los óxidos/hidróxidos de Ce retrasa el crecimiento de la película de productos de corrosión, ya que la superficie de la muestra permanece prácticamente inalterada después de dos días en el medio agresivo. La figura 49b muestra resultados similares cuando la aleación A361 se recubre por conversión con La mediante el tratamiento por conversión.

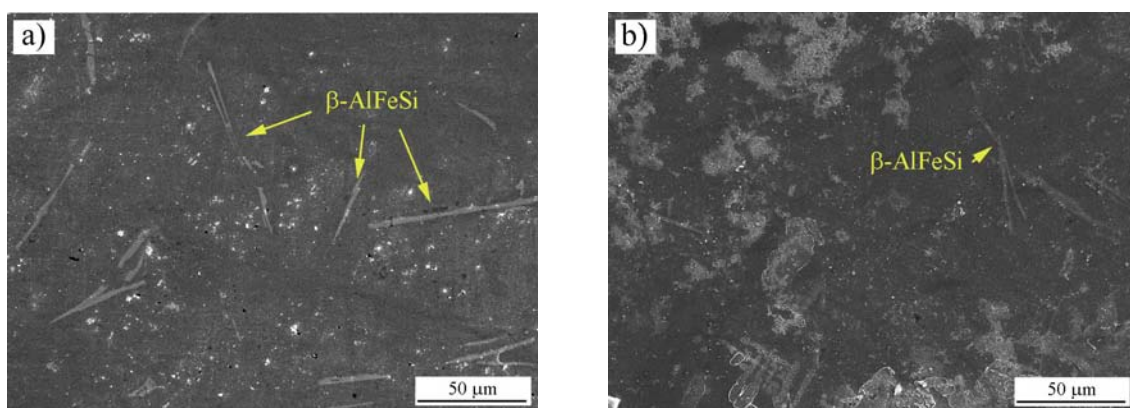


Fig. 49 – Aspecto superficial de la aleación A361 tratada por conversión después de 2 días en niebla salina: a) Ce y b) La.

b) Materiales compuestos con matriz A360

La figura 50a muestra la imagen por electrones retrodifundidos del material A360/SiC/10p tratado por conversión con Ce después de dos días en atmósfera de niebla salina. A diferencia del material sin tratar (figura 47) únicamente se observa la disolución parcial de las intercaras matriz/refuerzo y matriz/compuesto



intermetálico sin que se produzca formación de núcleos de óxido correspondientes a los productos de corrosión.

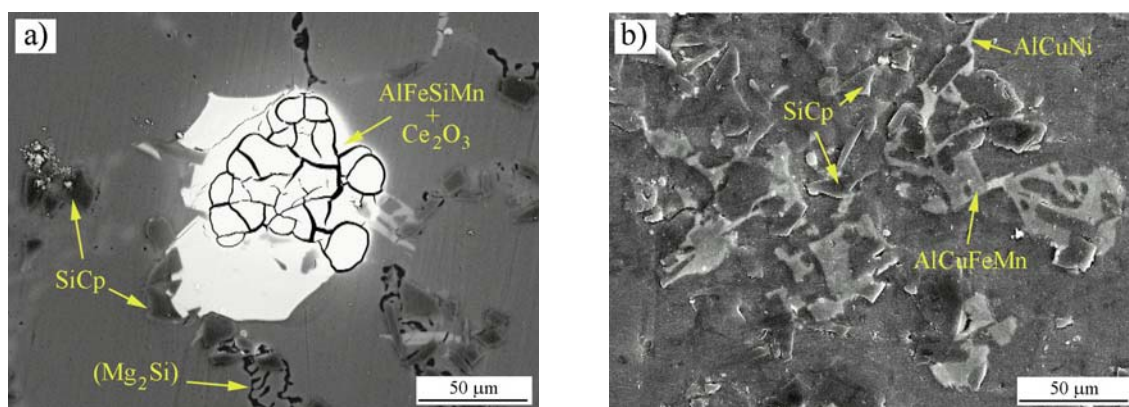


Fig. 50 – Aspecto superficial de los materiales compuestos tratados con Ce por conversión después de 2 días en niebla salina: a) A360/SiC/10p y b) A380/SiC/10p.

c) Materiales compuestos con matriz A380

De acuerdo con los ensayos gravimétricos, figura 45, cuando se modifica la superficie de los materiales A380 por conversión con Ce ó La se consigue mejorar su resistencia a la corrosión en atmósfera de niebla salina, aunque los valores de ganancia de masa siguen siendo relativamente elevados debido al par galvánico Al/Cu-Ni.

A diferencia de la aleación de referencia y de los materiales compuestos con matriz A360, cuando estos materiales se tratan por conversión y se exponen durante 2 días a la atmósfera de niebla salina se observa la aparición de productos de corrosión sobre toda su superficie (Figura 50b).

4.2.2.3. Materiales tratados por electrolisis

a) Aleación de referencia A361

En la figura 51a se observa que cuando se realiza la electrolisis con sales de Ce los productos que se depositan cubren prácticamente todas las agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi y parte de la matriz. A mayores aumentos, figura 51b, se observa que no existen signos de corrosión localizada ni generalizada después de dos días de exposición al medio agresivo debido al carácter protector de dicho recubrimiento.

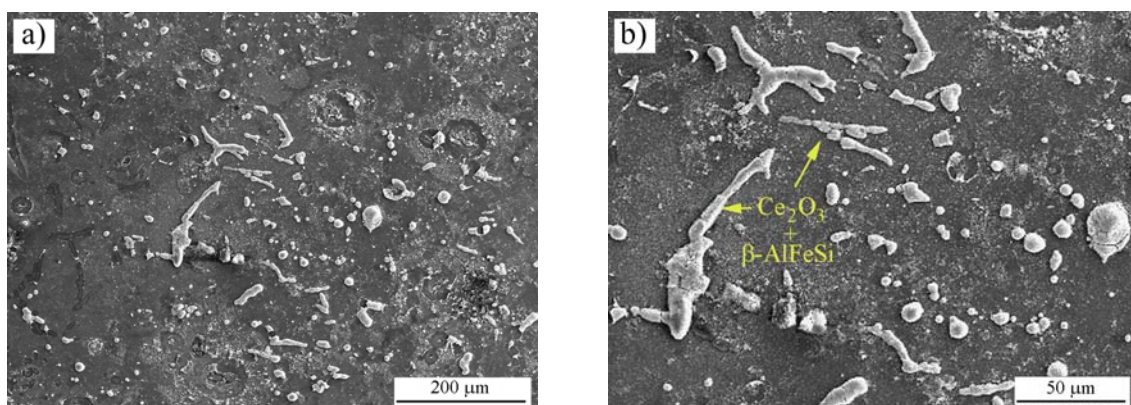


Fig. 51 – Morfología superficial del material A361 tratado por electrolisis con Ce después de 2 días en atmósfera de niebla salina: a) vista general y b) detalle.

b) Materiales compuestos con matriz A360

Como se puede observar en la figura 52a la distribución del depósito difiere a la del material de referencia debido a la presencia del compuesto intermetálico AlFeSiMn de mayor área, conductividad y carácter catódico que las agujas de β -AlFeSi. El depósito aparece en forma de “islas” de mayor tamaño cubriendo gran parte de la superficie y al igual que ocurre con la aleación A361 no se observan



signos de corrosión después de dos días en el medio, a pesar de la presencia del refuerzo.

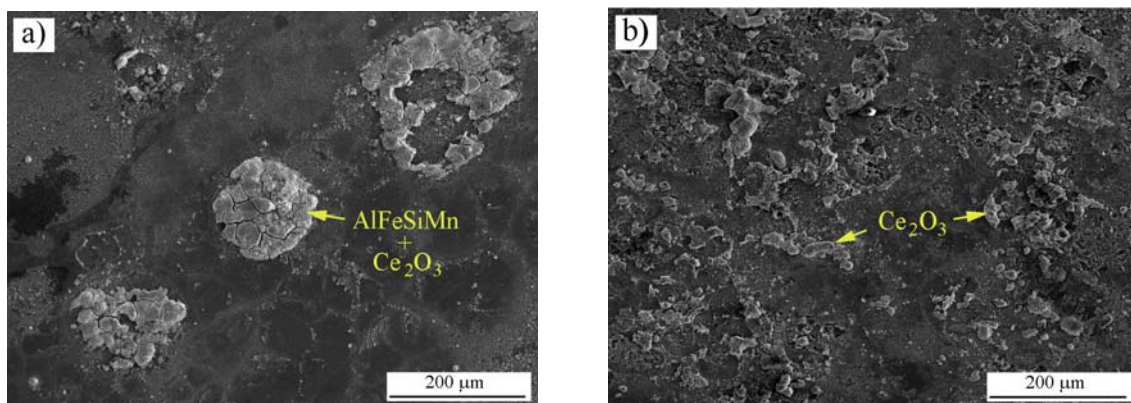


Fig. 52 – Superficie de los materiales compuestos tratados por electrolisis con Ce después de 2 días en niebla salina: a) A360/SiC/10p y b) A380/SiC/10p.

c) Materiales compuestos con matriz A380

En estos materiales la presencia de cantidades significativas de Cu y Ni da lugar a la aparición de compuestos intermetálicos ricos en estos elementos (AlCuNi , $\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Mg})$, $\text{AlCuNi}(\text{Fe}, \text{Mn})$, etc.) cuyo carácter catódico con respecto a la matriz de aluminio acelera la degradación de estos materiales en atmósfera de niebla salina. Sin embargo, debido a la elevada conductividad de estos compuestos intermetálicos gran parte de la superficie queda protegida mediante el tratamiento de electrolisis no mostrando signos de corrosión después de dos días en atmósfera de niebla salina (Figura 52b), evidenciando el carácter protector de este tipo de recubrimiento.



4.2.2.4. Morfología superficial de los materiales después de 28 días en cámara de niebla salina

a) Materiales sin tratar

En la figura 53 se muestra la morfología de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p después de 28 días en niebla salina. En todos los casos se observa una película de productos de corrosión que cubre toda la superficie de forma heterogénea y que se ha formado como resultado de la elevada agresividad del medio de ensayo.

Esta película actúa como una barrera física al progreso del ataque dando lugar a las curvas asintóticas obtenidas en los ensayos gravimétricos, sin embargo, como se puede observar en las micrografías esta película se encuentra agrietada siendo inevitable el acceso del medio agresivo hacia zonas desnudas del material donde se genera de nuevo una capa de productos de corrosión.

Comparando las micrografías de la figura 53 se observa que el agrietamiento es más acusado en el material A380/SiC/10p debido al par galvánico Al/Cu-Ni y a la presencia del refuerzo, observándose zonas de desprendimiento de la película de productos de corrosión.

Para los materiales A361 y A360 no se descarta la aparición de ciclos de crecimiento/desprendimiento a tiempos de ensayos mayores, ya que como se puede observar en las figuras 53a y 53b la película de productos de corrosión también presenta agrietamiento.

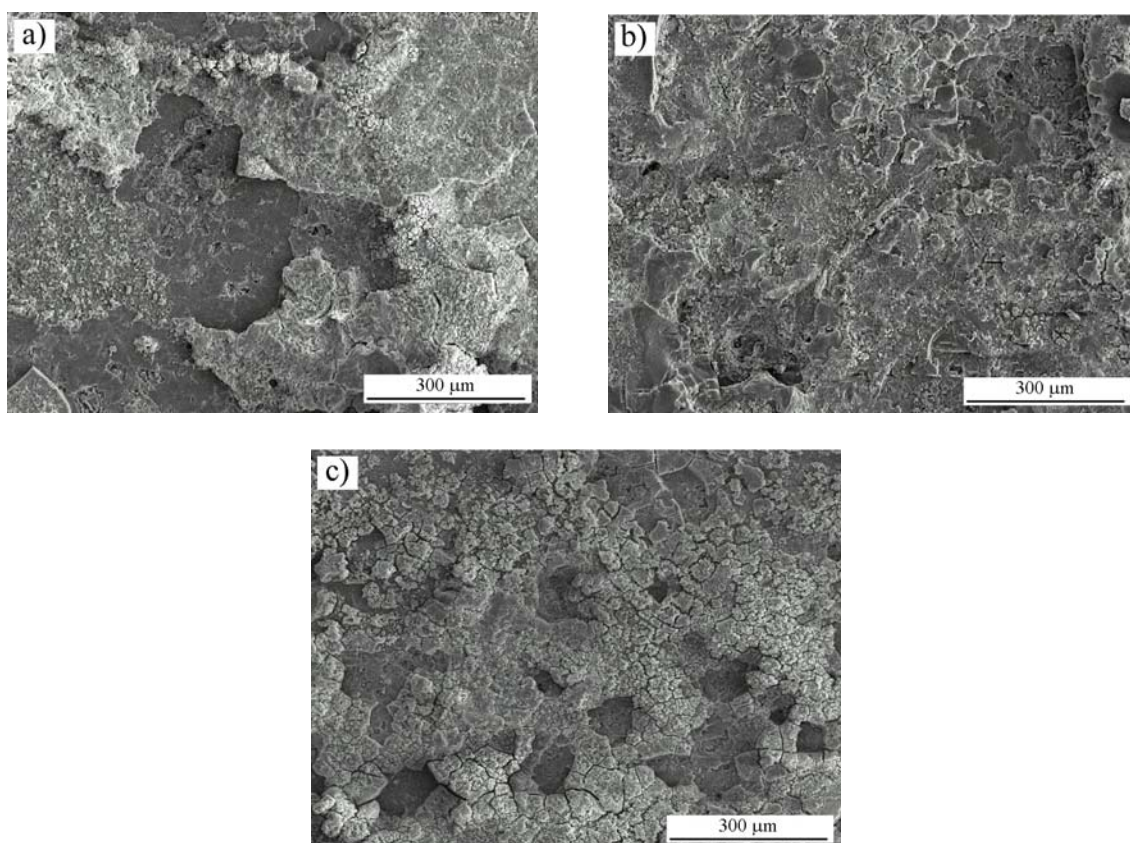


Fig. 53 – Aspecto superficial de los materiales después de su exposición durante 28 días en niebla salina: a) A361; b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p

La figura 54 muestra el estudio de la sección transversal del material de referencia A361 después de 28 días en atmósfera de niebla salina. Se observa que la película de productos de corrosión presenta un elevado espesor ($\approx 40 \mu\text{m}$) y que de acuerdo con el mapping de rayos X de los elementos Al y O está compuesta por óxidos de aluminio. También se observa que el ataque progresa a través de las grietas de la película de corrosión quedando cristales de Si eutéctico y agujas del compuesto intermetálico $\beta\text{-AlFeSi}$ en el interior del óxido de aluminio.

En el caso de los materiales compuestos ocurre algo similar, aunque con una capa de productos de corrosión de mayor grosor y más heterogénea debido a la presencia de partículas de refuerzo y de compuestos intermetálicos de mayor carácter catódico.

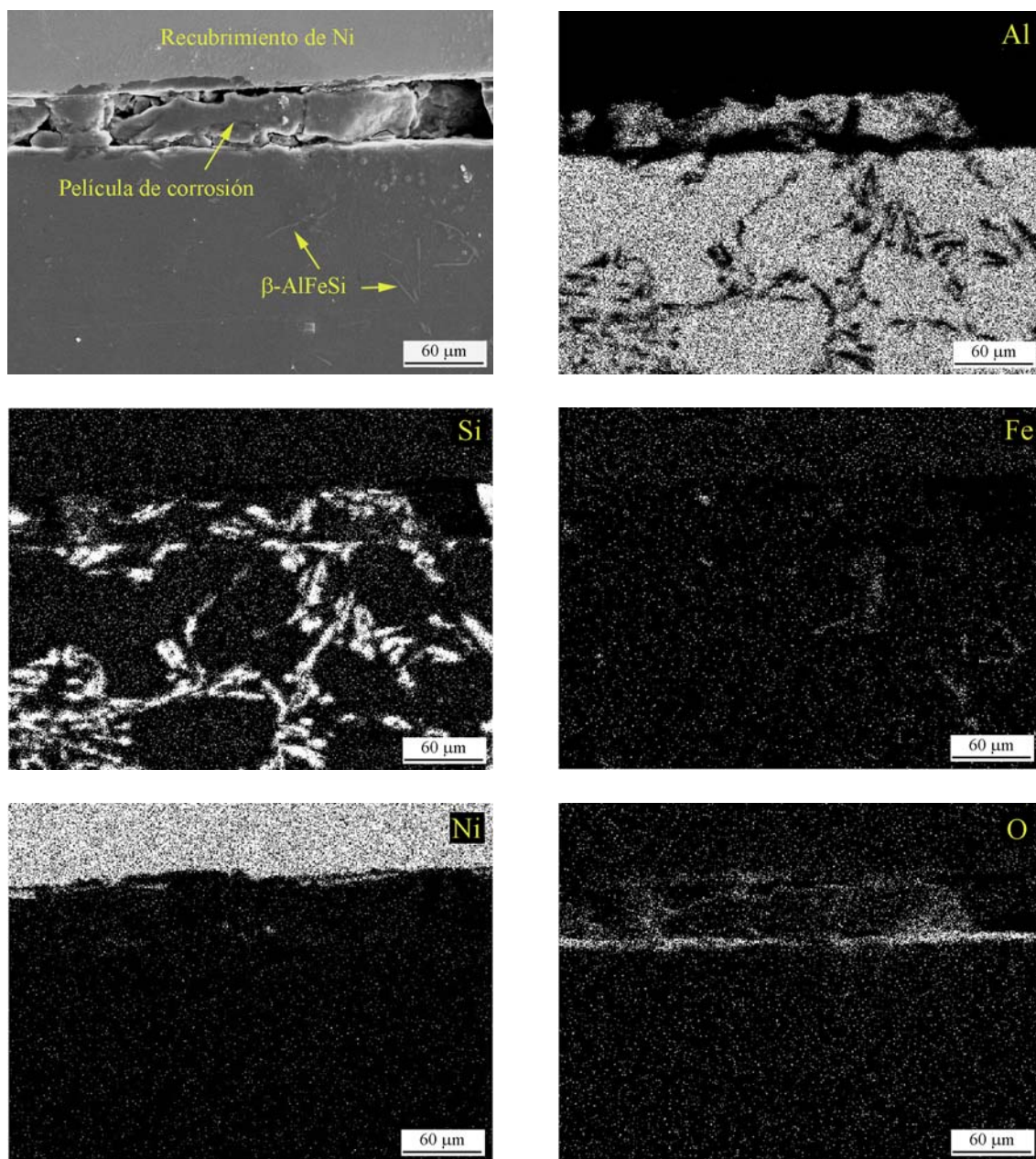


Fig. 54 – Sección transversal del material A361 y mapping de rayos X de los elementos Al, Si, Fe, Ni y O después de su exposición durante 28 días en niebla salina.



b) Materiales tratados por conversión

La figura 55 muestra la morfología de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p tratados por conversión después de 28 días en contacto con la atmósfera de niebla salina. Comparando estas imágenes con las que muestra la figura 53 para los materiales sin tratar se observa que el grado de deterioro es menor en todos los materiales. Este resultado se debe a que los tratamientos por conversión con Ce y La polarizan parcialmente la reacción catódica del proceso de corrosión y producen un retraso del crecimiento y desprendimiento de la película de productos de corrosión.

Así por ejemplo, en los materiales A361 y A360/SiC/10p se observa que los productos de corrosión cubren una pequeña parte de la superficie, quedando el resto protegida por la película original de alúmina (Al_2O_3) y los depósitos de Ce o La.

Por otra parte, en los materiales con matriz A380 se observa que el grado de deterioro es mayor al formarse una delgada película de corrosión sobre toda su superficie. Esto se debe a que el recubrimiento protector no es capaz de anular por completo el efecto del par galvánico entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni.

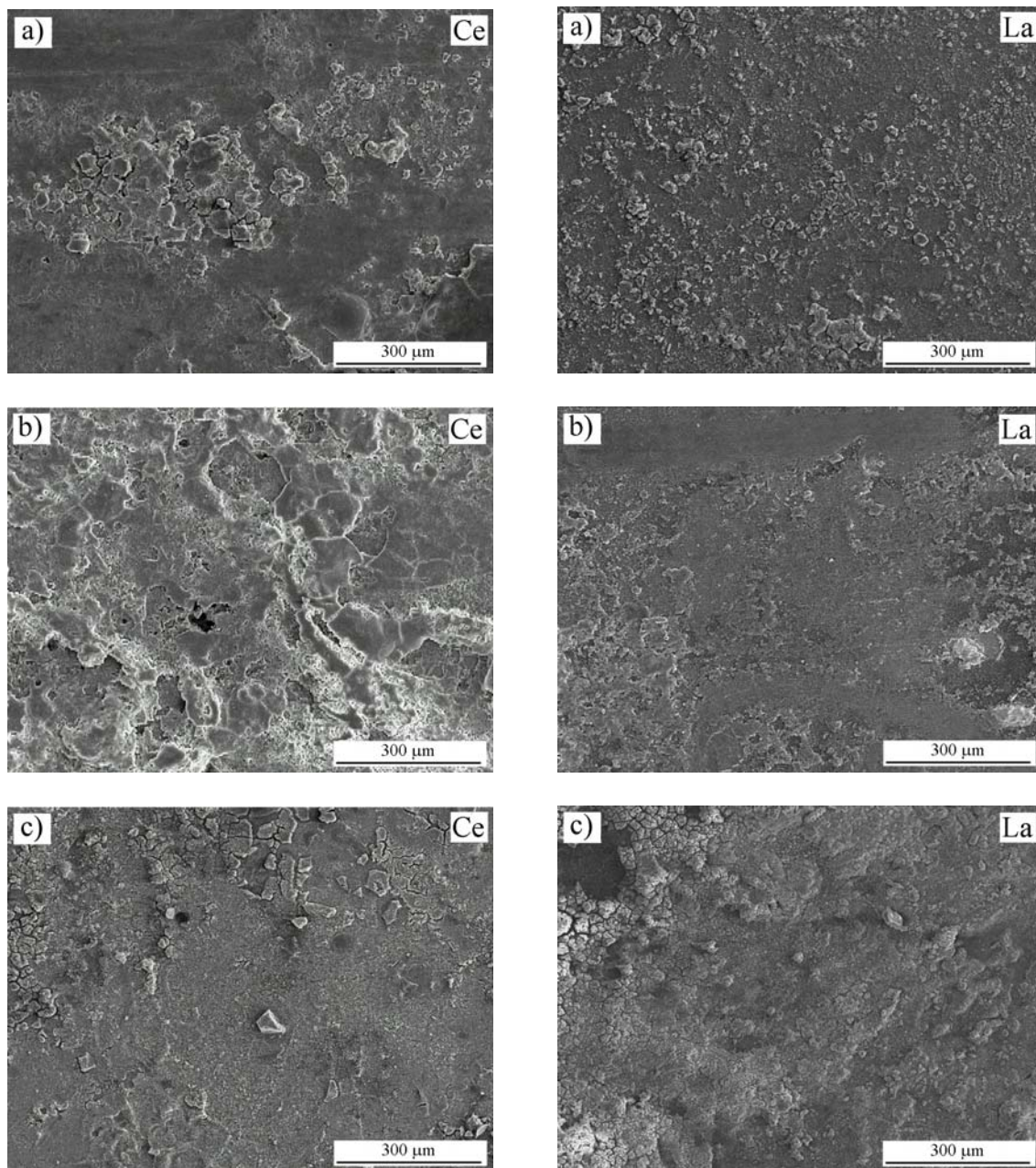


Fig. 55 – Aspecto superficial de los materiales tratados por conversión con Ce y La después de su exposición durante 28 días en niebla salina: a) A361; b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p.



c) Materiales tratados por electrolisis

La figura 56 muestra la morfología superficial de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p tratados por electrolisis después de 28 días en contacto con la atmósfera de niebla salina. Se observa en la figura 56a que el material A361 tratado con Ce y La por electrolisis permanece prácticamente invariable después de 28 días en el medio agresivo, conservándose la capa pasiva original de Al_2O_3 y los depósitos de Ce y La obtenidos durante el tratamiento de electrolisis.

En el material A360/SiC/10p, figura 56b, la presencia del refuerzo impide la formación de una película continua y uniforme de alúmina sobre toda la superficie del material dando lugar a la aparición de los primeros signos de corrosión en forma de pequeños núcleos de óxido tras 28 días de ensayo. En cualquier caso, el recubrimiento por electrolisis retrasa significativamente el deterioro de estos materiales en este medio como se vio en los ensayos gravimétricos.

En la figura 56c se observa que el grado de corrosión en los materiales con matriz A380 es superior al encontrado en los materiales con matriz A360, aunque si se compara con el material sin tratar se deduce que la modificación superficial mediante electrolisis con Ce ó La reduce significativamente el avance de la corrosión, ya que no se observa ni agrietamiento ni signos de ataque localizado por picadura después de 28 días bajo la acción de un medio tan agresivo como la atmósfera de niebla salina [169,207].

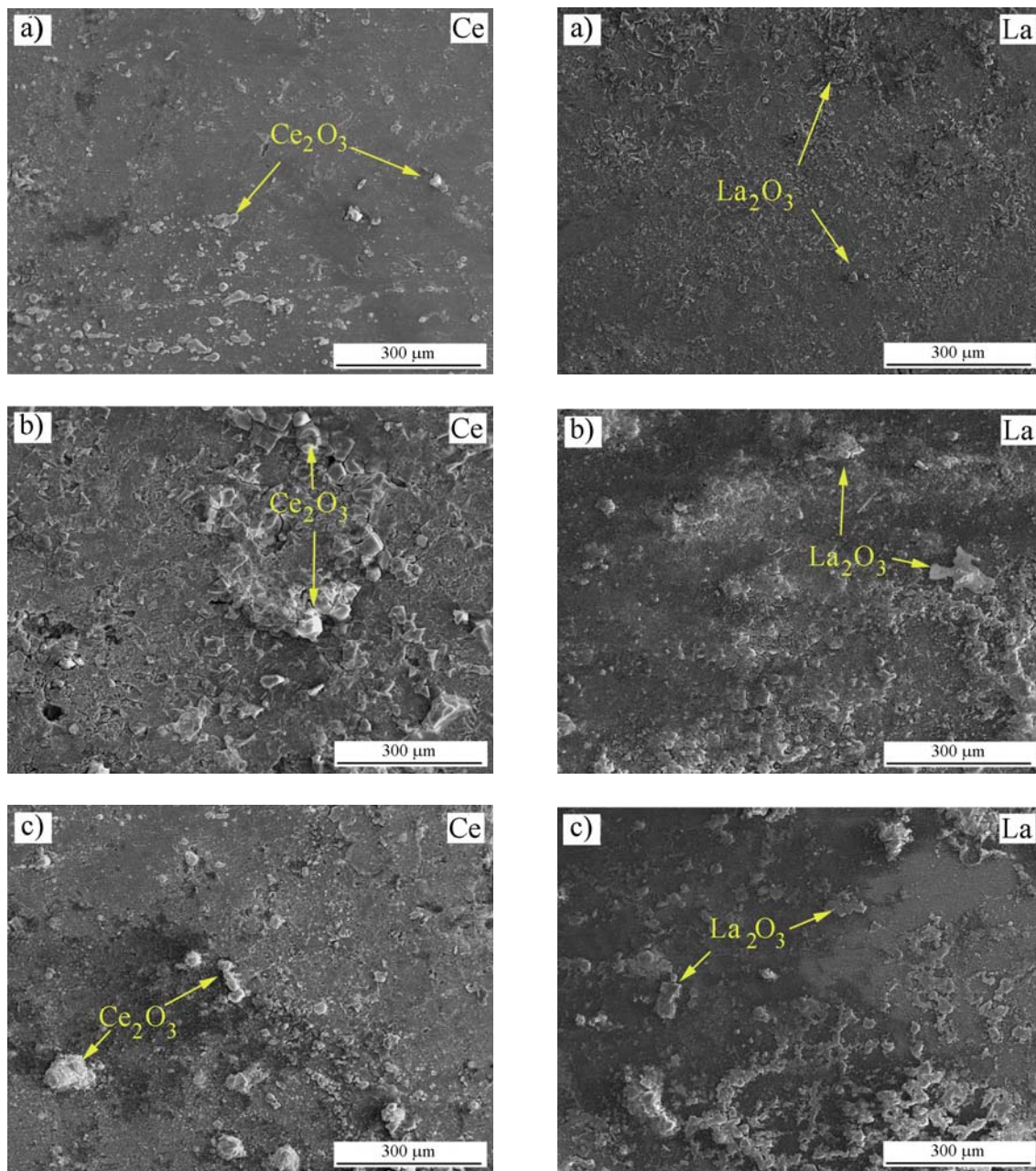


Fig. 56 – Aspecto superficial de los materiales tratados por electrolisis con Ce y La después de su exposición durante 28 días en niebla salina: a) A361; b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p.



- Estudio del espesor de la película de corrosión

La figura 57 muestra un estudio comparativo de la sección transversal del material A360/SiC/10p sin tratar, modificado superficialmente por conversión y electrolisis con Ce después del ensayo de cámara de niebla salina. Se observa que en el material sin tratar la película de óxido presenta un gran número de grietas o canales a través de los cuales el medio corrosivo puede ponerse en contacto con el material base dando lugar a una nueva película de productos de corrosión que favorece el desprendimiento de la película exterior formada originalmente.

Por otra parte, las partículas de refuerzo favorecen el proceso de corrosión, ya que permiten una mayor penetración del ataque a través de la intercara matriz/refuerzo y pueden quedar atrapadas en la película de productos de corrosión favoreciendo en mayor medida su agrietamiento debido al aumento de la concentración de tensiones.

Cuando el material se modifica por conversión el espesor de la película de corrosión disminuye hasta aproximadamente la mitad debido a la inhibición parcial de la reacción catódica por parte de los óxidos/hidróxidos de Ce (Figura 57b). Algo parecido, pero en mayor medida ocurre cuando se modifica la superficie mediante electrolisis, ya que durante este tratamiento toda la superficie actúa catódicamente favoreciéndose una mayor superficie recubierta que retrasa significativamente el crecimiento y agrietamiento de la película de productos de corrosión (Figura 57c).

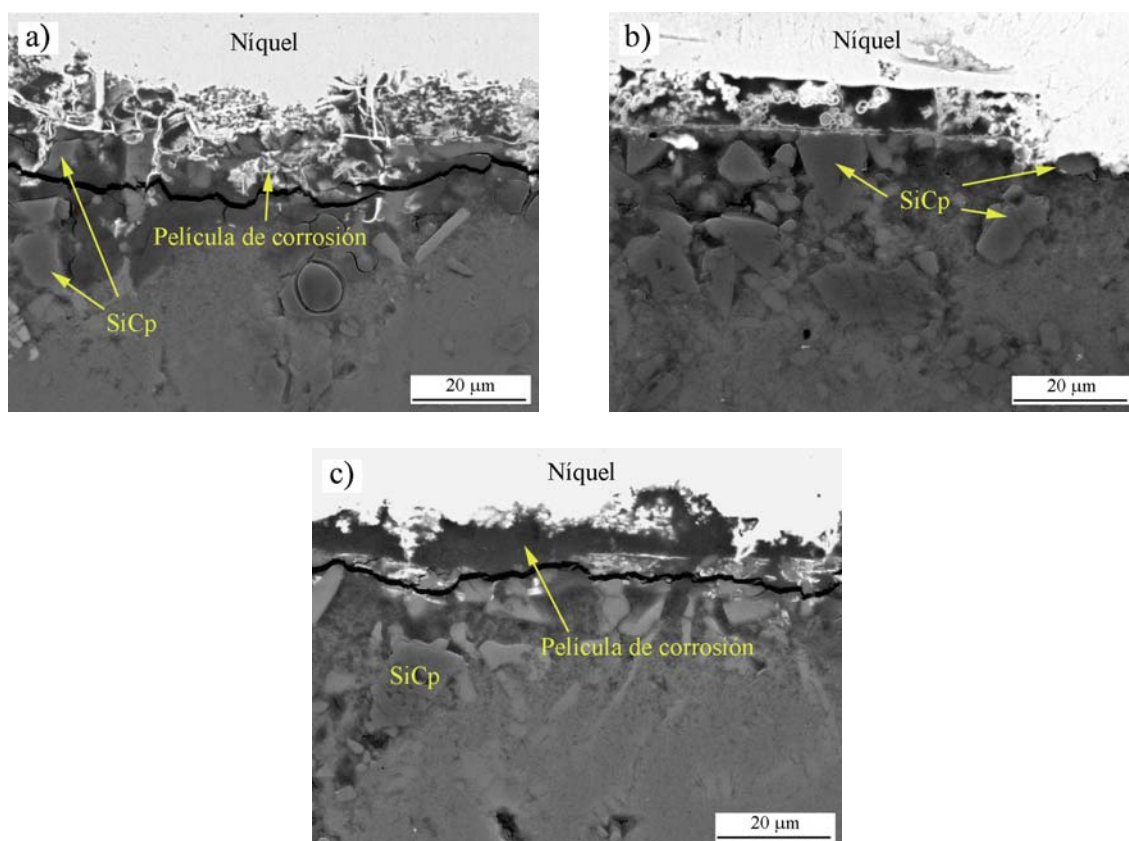


Fig. 57 – Sección transversal por BSE de la película de corrosión del material A360/SiC/10p después de su exposición durante 28 días en niebla salina a) sin tratar; tratado con Ce por b) conversión y c) electrolisis.

La figura 58 muestra un estudio comparativo de la sección transversal del material A380/SiC/10p sin tratar y modificado por conversión y electrolisis con La después del ensayo de cámara de niebla salina. En este caso, la presencia de partículas de SiC unida a la acción del par galvánico entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni favorece un mayor crecimiento de los productos de corrosión dando lugar a una película agrietada y de mayor espesor (Figura 58a). Sin embargo, al igual que ocurría en el caso anterior tanto la modificación por conversión como por electrolisis, retrasa el crecimiento y desprendimiento de la película de óxido siendo este último tratamiento el más efectivo.

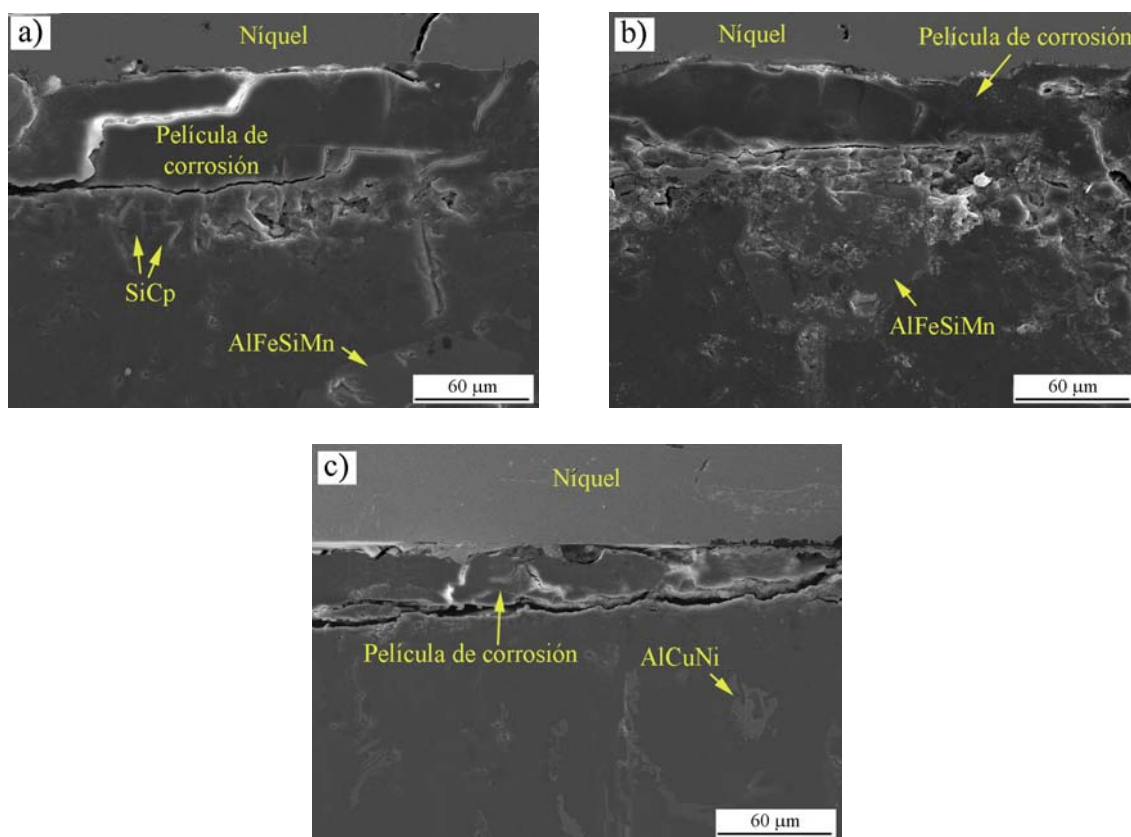


Fig. 58 – Sección transversal del material A380/SiC/10p después de 28 días en niebla salina: a) sin tratar; tratado con La por b) conversión y c) electrolisis.

La figura 59 muestra los espesores de la película de productos de corrosión para los materiales estudiados después de 28 días en atmósfera de niebla salina medidos a partir de las secciones transversales correspondientes. Comparando los materiales originales se observa que en el material de referencia A361 el espesor es mayor al obtenido en los materiales A360/SiC/10-20p debido a la mayor superficie de aluminio expuesta al ataque. Además para los materiales con matriz A360 no se observan diferencias significativas entre un 10 y un 20% de refuerzo por lo que se establece que el SiC no afecta de forma significativa al espesor de la película de corrosión.



En los materiales con matriz A380 el incremento del contenido de partículas de SiC sí que repercute en el espesor de la película, ya que se favorece la nucleación de un mayor número de compuestos intermetálicos aumentando así el efecto del par galvánico Al/Cu-Ni, de tal modo que el espesor pasa de ser 57 μm para el material A380/SiC/10p a 62 μm para el A380/SiC/20p.

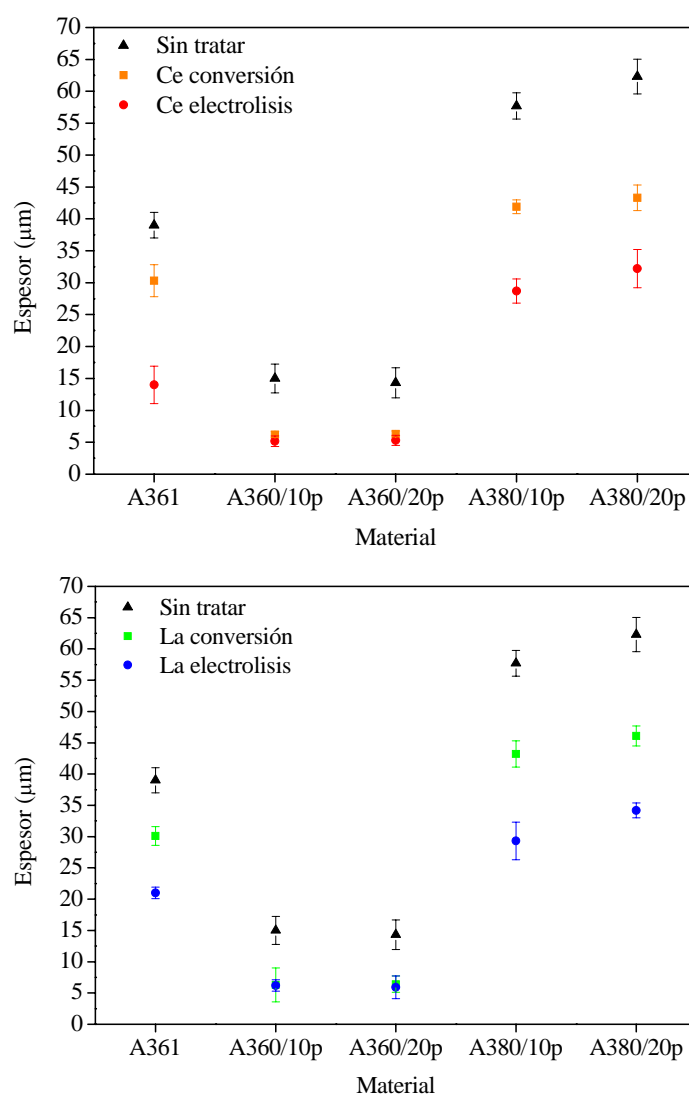


Fig. 59 – Espesor de la película de corrosión para los materiales ensayados en niebla salina.

Cuando los materiales estudiados se modifican con sales lantánidas (figura 59a-b) se observa una disminución del espesor de la capa de oxidación en todos ellos,



obteniéndose los mejores resultados cuando el recubrimiento se obtiene por electrolisis y especialmente con Ce. De este modo, para los materiales tratados por conversión con Ce y La el espesor de la película disminuye en torno a 10 μm para los materiales con matriz A360 y alrededor de 20 μm para los de matriz A380, aunque en este caso los espesores son superiores a los de los materiales con matriz A360 sin modificar. En los materiales modificados por electrolisis el espesor de la película de productos de corrosión se reduce en más de un 50% para todos ellos.

4.2.3. Caracterización de los productos de corrosión por DRX

Los difractogramas de RX bajo incidencia normal de todos los materiales después de su exposición durante 28 días en niebla salina identifican con dificultad la presencia del óxido hidratado de aluminio, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita), como producto de corrosión principal (Figura 60). Se pone de manifiesto, que el aluminio de la matriz es el primer elemento que se corroe, provocando la degradación del material.

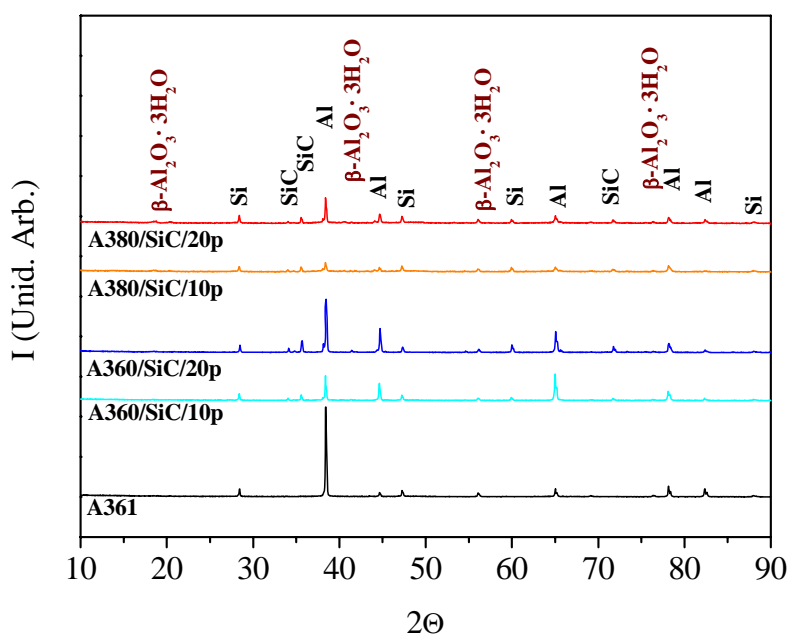


Fig. 60 – Difractogramas de RX bajo incidencia normal para todos los materiales después de 28 días en atmósfera de niebla salina.



La baja intensidad de los picos de bayerita puede ser debida, bien a un ligero carácter amorfo o bien a que el espesor de la capa de productos de corrosión es muy pequeño. Otros picos característicos son los del Al y el Si que aparecen en todos los materiales y los picos del SiC que aparecen en los materiales compuestos, siendo mayor su intensidad cuando mayor es la fracción en volumen del refuerzo.

Con objeto de detectar los óxidos/hidróxidos de Ce/La se utilizó la técnica de DRX bajo incidencia rasante. Sin embargo, tal y como se aprecia en las figuras 61 y 62 no se detectan estas especies, ya que posiblemente se encuentren en muy pequeña cantidad con respecto a la bayerita después de 28 días en niebla salina.

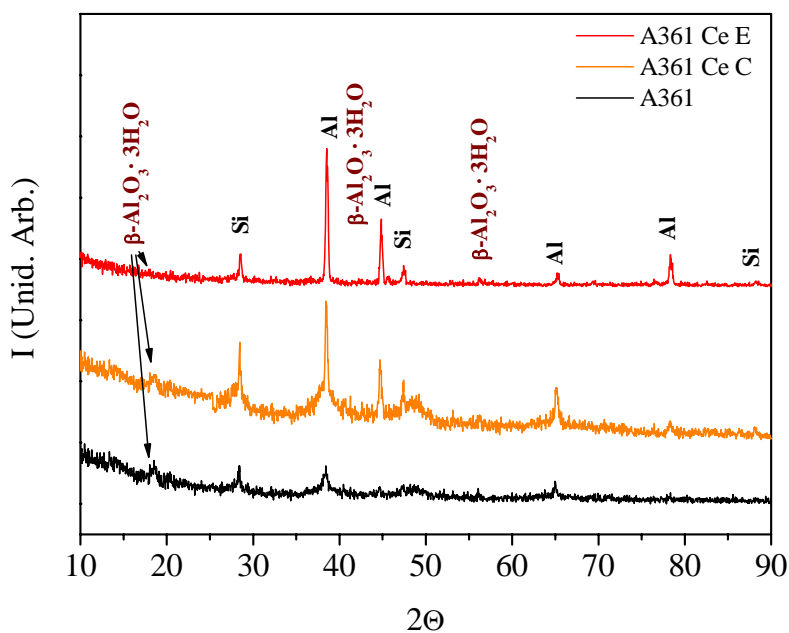


Fig. 61 – Difractogramas de RX bajo incidencia rasante (1°) para el material A361 expuesto durante 28 días en niebla salina.

En la figura anterior se pone de manifiesto que la intensidad relativa de los picos de bayerita es menor cuando el material ha sido modificado superficialmente, siendo



el tratamiento por electrolisis el que más retrasa la formación del óxido hidratado del aluminio. También se observa que generalmente los picos correspondientes a la matriz del material tienen más intensidad cuando se ha realizado la modificación superficial, lo que indica un menor grosor de la película de corrosión.

En los materiales compuestos se observa un comportamiento similar, según muestra la figura 62, siendo prácticamente inapreciables los picos de bayerita y quedando bien definidos los picos correspondientes al Al, Si y SiC cuando el material se modifica por electrolisis.

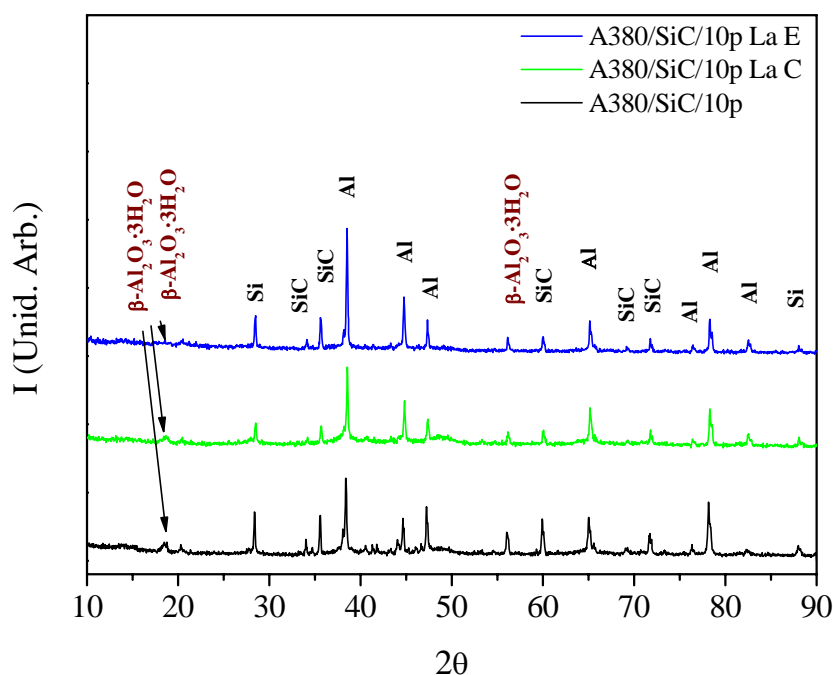


Fig. 62– Difractogramas de RX bajo incidencia rasante (1°) para el material A380/SiC/10p después de 28 días en niebla salina.



4.2.4. Conclusiones parciales

1. En atmósfera de niebla salina, el material A361 presenta mayor ganancia en masa que los materiales A360 debido a una mayor superficie de matriz de aluminio expuesta al medio agresivo. En todos los casos, con y sin tratamiento superficial se observa que, la ganancia de masa para los materiales compuestos A380 es superior a la de los materiales compuestos de matriz A360 debido a la presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, fuertemente catódicos respecto a la matriz de aluminio, que aceleran la degradación de estos materiales.
2. La modificación superficial con sales lantánidas de Ce y La mejora la resistencia a la corrosión de los materiales estudiados en atmósfera de niebla salina. Concretamente los mejores resultados se obtienen cuando se recubren electrolíticamente con Ce.
3. La presencia del refuerzo no afecta significativamente en la velocidad de corrosión. Sin embargo, las partículas de SiC dificultan la formación de una película de óxido uniforme y protectora, al incorporarse en la capa de productos de corrosión, provocando el agrietamiento y descohesión con respecto al material base, y facilitando el desprendimiento de la misma.
4. En todos los casos se produce corrosión generalizada por hidratación y crecimiento de la película de Al_2O_3 original además de un ataque localizado por picadura debido a la presencia de aniones Cl^- . Para tiempos largos esta película presenta agrietamiento facilitándose la entrada de O_2 , H_2O e iones Cl^- hacia el material base dando lugar a un mayor deterioro del material. Sin embargo, en los



materiales tratados por conversión y por electrolisis se retrasa el crecimiento de esta película de productos de corrosión debido al bloqueo de la reacción catódica por parte de los óxidos/hidróxidos de Ce y La.

5. La nucleación de picaduras en el material sin refuerzo A361 se produce principalmente en las intercaras matriz/ β -AlFeSi. En los materiales compuestos con matriz A360 la presencia de refuerzo favorece la nucleación de picaduras en las intercaras matriz/SiCp, mientras que en los materiales con matriz A380 los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni favorecen la aparición de picaduras entre la matriz y estos compuestos.
6. Mediante DRX de incidencia rasante se ha comprobado que la película de productos de corrosión está formada fundamentalmente por el óxido trihidratado de aluminio β -Al₂O₃·3H₂O (bayerita) de carácter débilmente protector y que las partículas de SiC se incorporan a esta película en el caso de los materiales compuestos.



4.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIO MARINO

4.3.1. Ensayos gravimétricos

- Influencia del porcentaje de refuerzo y de la composición de la matriz

La figura 63 presenta los resultados de ganancia de masa de los materiales estudiados en función del tiempo de inmersión en una solución 3,5% NaCl que simula el medio marino. Se observa que en las primeras horas de inmersión todos los materiales presentan una ligera pérdida de masa que se asocia a un ataque localizado por picadura, el cual se puede evaluar de forma más precisa mediante técnicas microscópicas y medidas electroquímicas [160,208,209].

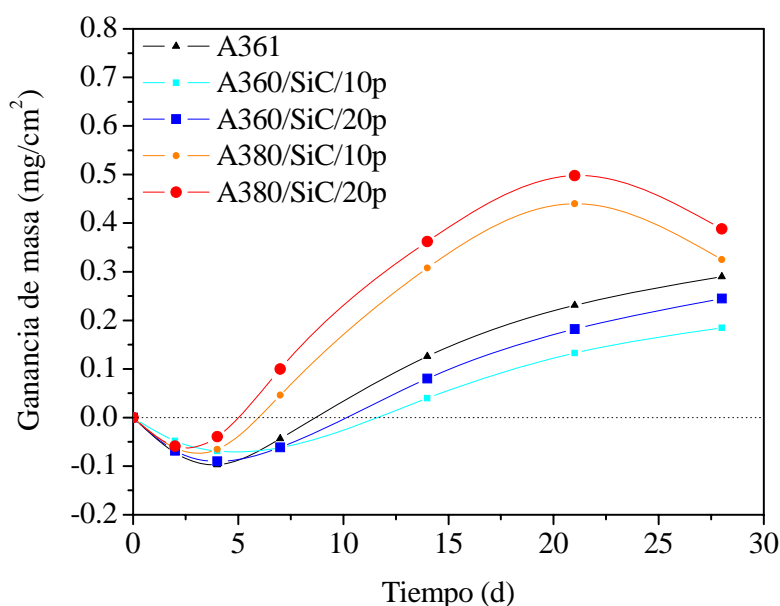


Fig. 63 – Curvas de ganancia de masa en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para los materiales objeto de estudio.

Superados los primeros días de ensayo se observa un aumento de la ganancia de masa para todos los materiales, debido a que el ataque por picadura inicial deja paso a



un proceso de corrosión generalizada con el correspondiente crecimiento de una película de productos de corrosión. Por último, se observa que para tiempos superiores a 15 días, en los materiales A361 y A360, las curvas tienden a disminuir la pendiente tendiendo a un comportamiento asintótico, debido a que la capa de productos de corrosión actúa como una barrera de difusión para el medio agresivo [210].

Al igual que ocurría en atmósfera de niebla salina, los materiales con matriz A380 son los que muestran una mayor ganancia de masa como consecuencia del par galvánico que se forma entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni. Además se observa que el crecimiento acelerado de la capa de productos de corrosión compensa la pérdida de masa asociada al proceso inicial de picadura con mayor rapidez que en el resto de materiales y que incluso da lugar a desprendimientos de la película de productos de corrosión para tiempos superiores a 20 días al permitir la penetración del medio agresivo hacia el material base y, por tanto, un mayor grado de deterioro.

Por otra parte, la ganancia en masa aumenta ligeramente con la proporción de partículas de SiC tanto en los materiales con matriz A360 como en los de matriz A380; por tanto, se trata del mismo efecto que se encontró cuando los materiales operaban en atmósfera de niebla salina, siendo la composición de la matriz significativamente más relevante que la adición de refuerzo [211].

- Influencia de los tratamientos de modificación superficial

La figura 64 muestra las variaciones de ganancia de masa para cada material en función del tipo de tratamiento de modificación superficial después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

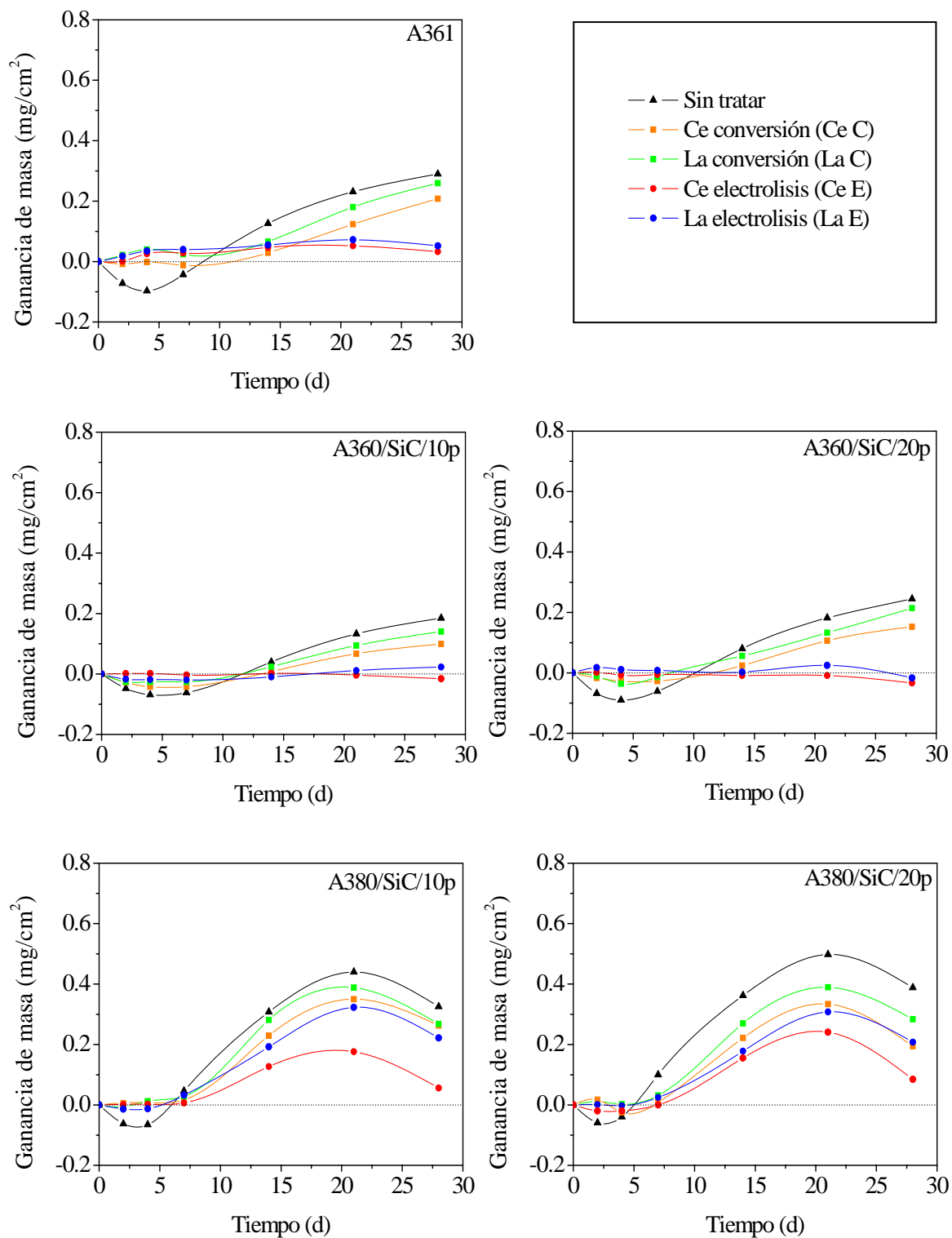


Fig. 64 – Curvas de ganancia de masa después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl para cada material en función del tratamiento de modificación superficial.



Se puede observar que los tratamientos de conversión y electrolisis con Ce/La mejoran la resistencia a la corrosión de los cinco materiales estudiados en 3,5% NaCl, ya que inhiben la nucleación y el crecimiento de picaduras que se observaban en los ensayos gravimétricos en inmersión, y también reducen la ganancia de masa durante los 28 días que dura el ensayo en el medio clorurado.

En la aleación de referencia A361 se observa que todos los tratamientos superficiales con Ce y La reducen la velocidad del proceso de corrosión manteniendo la ganancia de masa por debajo de $0,1 \text{ mg/cm}^2$ durante los primeros 14 días de inmersión en 3,5% NaCl. Por encima de este tiempo los tratamientos por conversión pierden efectividad observándose un ligero aumento de la ganancia de masa aunque siempre inferior al presentado por el material original. Sin embargo, esto no ocurre cuando la modificación se realiza por electrodeposición con Ce y La debido a que este tratamiento da lugar a una capa protectora estable durante los 28 días que dura el ensayo permaneciendo la ganancia de masa en torno a los $0,05 \text{ mg/cm}^2$.

Los materiales compuestos con matriz A360/SiC/10-20p presentan un comportamiento similar al del material de referencia A361, aunque con valores de ganancia de masa ligeramente inferiores debido a la menor superficie de aluminio expuesta al medio agresivo y a la escasa influencia del SiC en la velocidad de corrosión en este medio [209]. Al igual que ocurría en el material de referencia el mayor grado de protección se obtiene cuando estos materiales se modifican superficialmente por electrolisis, obteniéndose los mejores resultados con Ce.

En los materiales A380/SiC/10-20p los tratamientos de conversión y electrolisis consiguen mantener un elevado grado de protección durante los primeros 7 días de inmersión en 3,5% NaCl, aunque superado este tiempo se observa un aumento de la ganancia de masa e incluso pérdidas para tiempos largos asociados a un posible



desprendimiento de la película de productos de corrosión, por la presencia del par galvánico Al/Cu-Ni que acelera la corrosión de estos materiales en este medio, siendo su efecto más perjudicial que la presencia de refuerzo [212-214]. En cualquier caso, los tratamientos por electrolisis con Ce y La consiguen mejorar significativamente la resistencia a la corrosión de estos materiales en medio marino simulado.

Una vez analizado el comportamiento de todos los materiales se deduce que, al igual que ocurría en atmósfera de niebla salina, el carácter protector del Ce es superior al del La tanto por conversión como por electrolisis aunque, en cada caso, del mismo orden de magnitud. Algunos autores justifican estas diferencias a partir de los diagramas de Pourbaix del Ce y del La, donde es posible establecer el pH necesario para alcanzar la precipitación de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ y $\text{La}(\text{OH})_3$ de acuerdo con las expresiones siguientes [215]:

$$\log[\text{Ce}^{3+}] = 22,15 - 3\text{pH} \quad (10)$$

$$\log[\text{La}^{3+}] = 23,02 - 3\text{pH} \quad (11)$$

Por tanto, cuando tiene lugar la reacción de reducción del oxígeno sobre las zonas catódicas de la superficie metálica se produce antes la precipitación del Ce que la del La, ya que se necesita una menor concentración de aniones OH^- , y si además se considera que el valor de pH es el mismo en ambos casos entonces la cantidad de recubrimiento obtenida con Ce es mayor que la obtenida con La, lo que justificaría el mayor nivel de protección alcanzado. Sin embargo, todavía resulta difícil determinar con exactitud el mecanismo de protección de estos tratamientos con sales lantánidas, ya que también se ha observado que la presencia de iones Ce^{4+} puede mejorar la capacidad protectora de los tratamientos con Ce con respecto a los de La [216].



Ajustando las curvas de los ensayos gravimétricos a una ley cinética de tipo lineal para tiempos comprendidos entre 5 y 21 días es posible obtener una ecuación lineal del tipo $y = kt$, donde “ y ” es la ganancia de masa, “ t ” es el tiempo de inmersión y “ k ” una constante de proporcionalidad que representa la velocidad de corrosión o de crecimiento de la película de productos de corrosión (Figura 65).

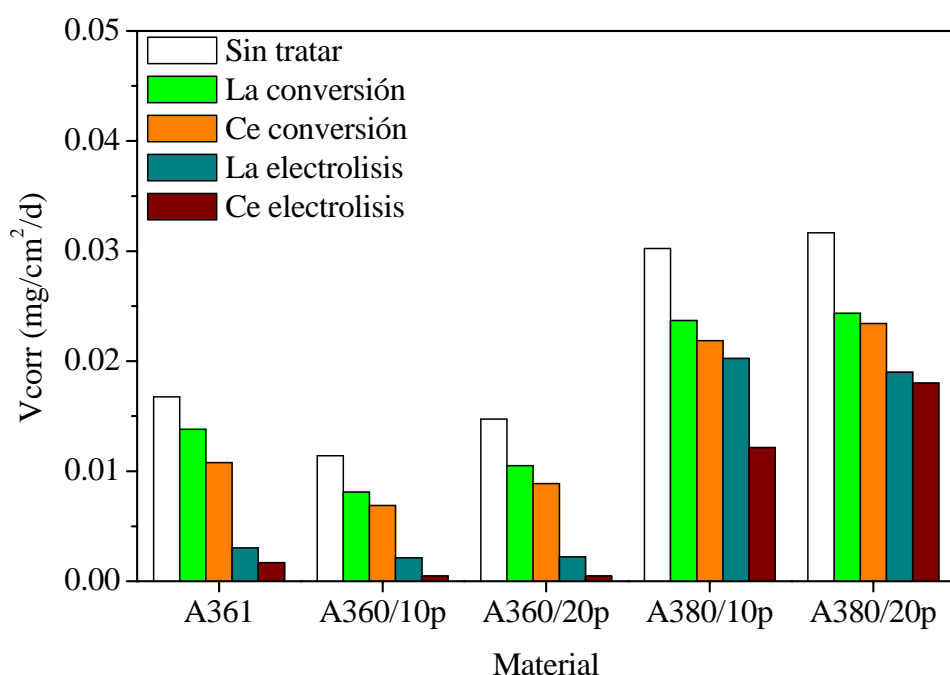


Fig. 65 – Velocidad de corrosión en 3,5% NaCl para los materiales ensayados en función del tratamiento de modificación superficial.

A partir de estos resultados se deduce lo siguiente:

- El tratamiento por conversión con Ce reduce la velocidad de corrosión en un 36, 41, 40, 28 y 26% para los materiales A361, A360/SiC/10p, A360/SiC/20p, A380/SiC/10p y A380/SiC/20p, respectivamente. El tratamiento con La por conversión lo hace en menor proporción (20, 29, 28, 22 y 23%).



- b) El tratamiento por electrolisis con Ce reduce la constante cinética o velocidad de corrosión en un 67-43% para los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p y en un 90, 96 y 95% para los materiales A361, A360/SiC/10p y A360/SiC/20p respectivamente. En el caso de los materiales tratados con La el nivel de protección es inferior reduciéndose la velocidad de corrosión en un 60-40% para los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p y en un 82, 85 y 81% para los materiales A361 y A360/SiCp.
- c) La adición de Cu y Ni a la matriz de los materiales disminuye el nivel de protección alcanzado tanto por conversión como por electrolisis debido a la formación del par galvánico Al/Cu-Ni que se produce entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en estos elementos. Por otra parte, la adición de refuerzo hasta el 20% no influye significativamente en el valor de velocidad de corrosión.

4.3.2. Medidas electroquímicas de corriente continua

- *Influencia del porcentaje de refuerzo y de la composición de la matriz*

La figura 66 muestra el comportamiento electroquímico de los materiales originales después de una hora de inmersión en una solución 3,5% NaCl. Comparando el trazado de las curvas de polarización de los materiales A361, A360/SiC/10p y A360/SiC/20p se observa que la presencia del refuerzo no afecta ni a la densidad de corriente catódica ni al potencial de corrosión. Algo similar ocurre cuando se comparan los materiales A380 con 10 y 20% vol. de partículas, apareciendo las curvas prácticamente superpuestas.



Estos resultados están de acuerdo con la mayoría de autores, los cuales afirman que no existe interacción galvánica apreciable entre el carburo de silicio y la matriz de aluminio, aunque la adición de dicho refuerzo puede afectar a la morfología de ataque en medios clorurados [217,218].

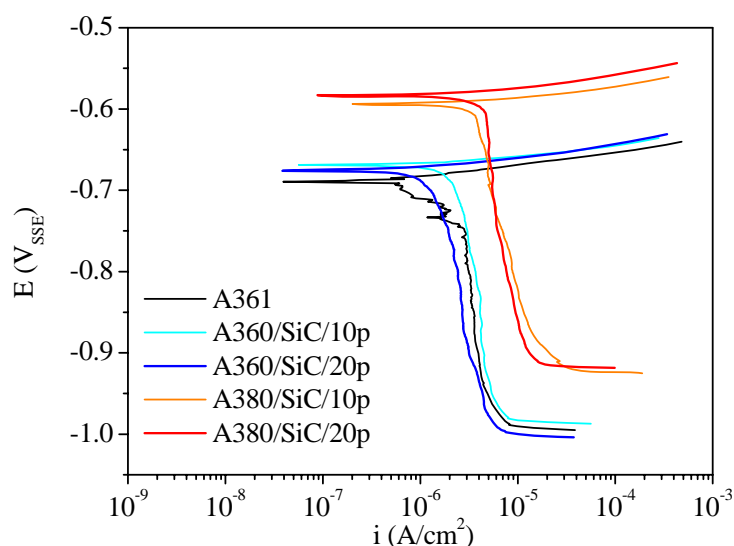


Fig. 66 – Curvas de polarización lineal para todos los materiales expuestos durante 1 hora en solución 3,5% NaCl.

Cuando se estudia el efecto de la composición de la matriz se observa que la presencia de Cu y Ni en los materiales A380 ennoblece el potencial de corrosión y desplaza las curvas de polarización hacia mayores densidades de corriente en aproximadamente un orden de magnitud como consecuencia de la existencia del par galvánico Al/Cu-Ni, demostrando que es más importante el efecto de la composición que el de la adición de refuerzo.

Por otra parte, es sabido que la mayoría de materiales compuestos en medios clorurados presentan el potencial de picadura (E_{pic}) muy próximo al potencial de corrosión (E_{corr}) y que este permanece prácticamente constante independientemente de la proporción de refuerzo, de tal modo que experimentan fenómenos de corrosión por picadura de forma espontánea cuando se sumergen en estos medios [219,220].



Los materiales estudiados no son una excepción y se ha observado mediante estudios previos con la técnica de doble polarización cíclica que el valor E_{pic} se encuentra próximo a E_{corr} para todos estos materiales y que es posible fijarlo aproximadamente para una densidad de corriente de $25 \mu A/cm^2$, siendo este valor el elegido para determinar el potencial de picadura en el presente trabajo (Figura 67) [202].

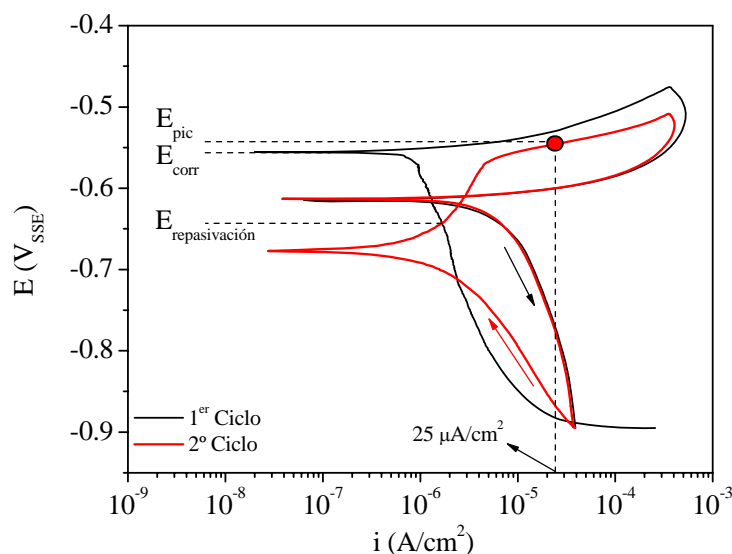


Fig. 67 – Curva de doble polarización cíclica para el material A380/SiC/20p después de 1 día de inmersión en 3.5% NaCl.

- Influencia de los tratamientos de modificación superficial

Según muestra la tabla 12 es posible estudiar la influencia de los tratamientos de modificación superficial mediante la determinación de la resistencia de polarización (R_p) a partir de las curvas de polarización representadas en la figura 45 (Ver apartado 4.1.3). Se observa que en los materiales sin tratar el mayor valor de R_p lo presenta la aleación A361, disminuyendo hasta aproximadamente $2700 \Omega \cdot cm^2$ para los materiales compuestos A360 con 10 y 20% de partículas de SiC y hasta $1500 \Omega \cdot cm^2$ para los materiales A380/SiCp debido al par galvánico Al/Cu-Ni.



Tabla 12. Resistencia de polarización de los materiales en función del tratamiento de modificación superficial.

Material	R _p (Ω·cm ²)	R _p (Ce C) (Ω·cm ²)	R _p (La C) (Ω·cm ²)	R _p (Ce E) (Ω·cm ²)	R _p (La E) (Ω·cm ²)
A361	7536	43900	20940	295300	283245
A360/SiC/10p	2739	37090	20160	273500	207700
A360/SiC/20p	2714	36780	17210	171400	170500
A380/SiC/10p	1591	5250	5092	29810	15400
A380/SiC/20p	1539	4540	3765	13510	8764

La modificación superficial por conversión con Ce y La de los materiales estudiados aumenta el valor de R_p al producirse el bloqueo de las zonas catódicas por parte del recubrimiento, llegándose a alcanzar los 43900 Ω·cm² para la aleación A361 y los ~37000 Ω·cm² para los materiales A360/SiCp, mientras que este valor es inferior y se sitúa en los ~5000 Ω·cm² para los materiales A380/SiCp debido al efecto del Cu y el Ni.

Los tratamientos por electrolisis dan lugar a un aumento más significativo de la resistencia de polarización debido a una mayor cantidad de recubrimiento, de forma que la R_p supera los 150000 Ω·cm² para la aleación A361 y materiales A360/SiCp, mientras que en los materiales A380/SiCp la R_p oscila entre 10000 y 20000 Ω·cm².

Analizando estos resultados se observa que:

- Los tratamientos por electrolisis con Ce y La otorgan el mayor grado de protección contra la corrosión, aumentando los valores de R_p en aproximadamente dos órdenes de magnitud.
- Los tratamientos por conversión con Ce y La mejoran la resistencia a la corrosión de los materiales en aproximadamente un orden de magnitud.



- La adición de refuerzo disminuye levemente la capacidad protectora de los tratamientos, mientras que este descenso es más acusado en los materiales A380 debido al efecto del par galvánico Al/Cu-Ni que sigue gobernando el proceso de corrosión independientemente de la presencia del refuerzo.

En cuanto a los valores del potencial de corrosión se observa en la tabla 13 que prácticamente este no varía cuando los materiales se modifican por conversión con Ce ó La, mientras que dicho valor disminuye cuando se realiza el tratamiento por electrolisis llegando a diferenciarse el potencial de corrosión del de picadura o lo que es lo mismo, apareciendo una zona de pasividad en las curvas de polarización (Figura 45).

Tabla 13. *Potencial de corrosión y de picadura para cada material en función del tratamiento de modificación superficial.*

Material	E _{corr} (mV)					E _{pic} (mV)				
	Sin tratar	Ce C	La C	Ce E	La E	Sin tratar	Ce C	La C	Ce E	La E
A361	-685	-675	-657	-727	-717	-667	-644	-629	-644	-628
A360/SiC/10p	-658	-650	-650	-745	-713	-633	-608	-611	-579	-623
A360/SiC /20p	-667	-682	-650	-777	-735	-651	-633	-660	-620	-614
A380/SiC /10p	-591	-588	-571	-637	-595	-574	-558	-541	-566	-543
A380/SiC /20p	-584	-592	-563	-624	-620	-572	-564	-537	-584	-574

Según Ilevbare [221] la interpretación del E_{corr} en este tipo de tratamientos no es sencilla, ya que influye la zona del material que se estudia, el tipo de recubrimiento aplicado y la composición del medio en la proximidad de la superficie. Sin embargo, esta variación del potencial de corrosión se puede asociar a que el recubrimiento obtenido mediante la electrodeposición de Ce ó La altera las características



electroquímicas de la superficie de estos materiales dando lugar a una mayor resistencia a la corrosión [222].

Por otra parte, el valor de E_{pic} permanece prácticamente constante independientemente del contenido en refuerzo y del tipo de tratamiento de modificación.

Sin embargo, a pesar de que no se produzca variación en el potencial de picadura los tratamientos de modificación superficial mejoran la resistencia a la corrosión por picadura de estos materiales. Mediante ensayos gravimétricos se ha observado una inhibición del proceso de picadura y como resultados de los ensayos electroquímicos se vio una disminución de la densidad de corriente catódica y, por tanto, de la velocidad del proceso de corrosión, apareciendo incluso una región de pasividad cuando los materiales se modifican por electrolisis.

- *Influencia del tiempo de inmersión*

Las figuras 68-71 muestran las curvas de polarización para los materiales A360/SiC/20p y A380/SiC/20p en función del tratamiento de modificación superficial con Ce (Fig. 68 y 70) y La (Fig. 69 y 71) y del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl. Se observa que después de un día el mecanismo de corrosión principal para los materiales sin tratar y modificados por conversión es el ataque localizado por picadura, debido a que el potencial de picadura prácticamente coincide con el potencial de corrosión, aunque en el caso del material modificado por conversión la densidad de corriente de corrosión es menor debido a la inhibición parcial de la reacción catódica de reducción del oxígeno por parte de los productos de Ce y La.



A mayores tiempos, sin embargo, las curvas para estos dos casos exhiben una tendencia a la pasivación asociada a la nucleación y crecimiento de una película de productos de corrosión ligeramente protectora [223,224].

Por tanto, existen dos mecanismos que actúan de forma sucesiva; nucleación y crecimiento de picaduras durante las primeras horas de inmersión en el medio clorurado y una posterior hidratación y crecimiento de la capa original de alúmina protectora dando lugar a una película de productos de corrosión. Se confirma que tanto los resultados obtenidos mediante medidas electroquímicas de corriente continua como los obtenidos mediante ensayos gravimétricos llegan a las mismas conclusiones.

Por otra parte, cuando el material A360/SiC/20p se recubre mediante electrolisis con Ce y La no se produce corrosión por picadura durante los primeros 7 días de inmersión en 3,5% NaCl, ya que existe una región de pasividad de varias decenas de milivoltios, siendo el mecanismo de corrosión principal la corrosión generalizada de toda la superficie.

La velocidad de corrosión de este proceso es baja, debido a la disminución de la densidad de corriente catódica que produce el bloqueo estas zonas por parte de los óxidos/hidróxidos de Ce y La. En el caso del material A380/SiC/20p esta región de pasividad es menor, aunque también disminuye la densidad de corriente catódica por lo que disminuye la velocidad del proceso de corrosión por picadura.

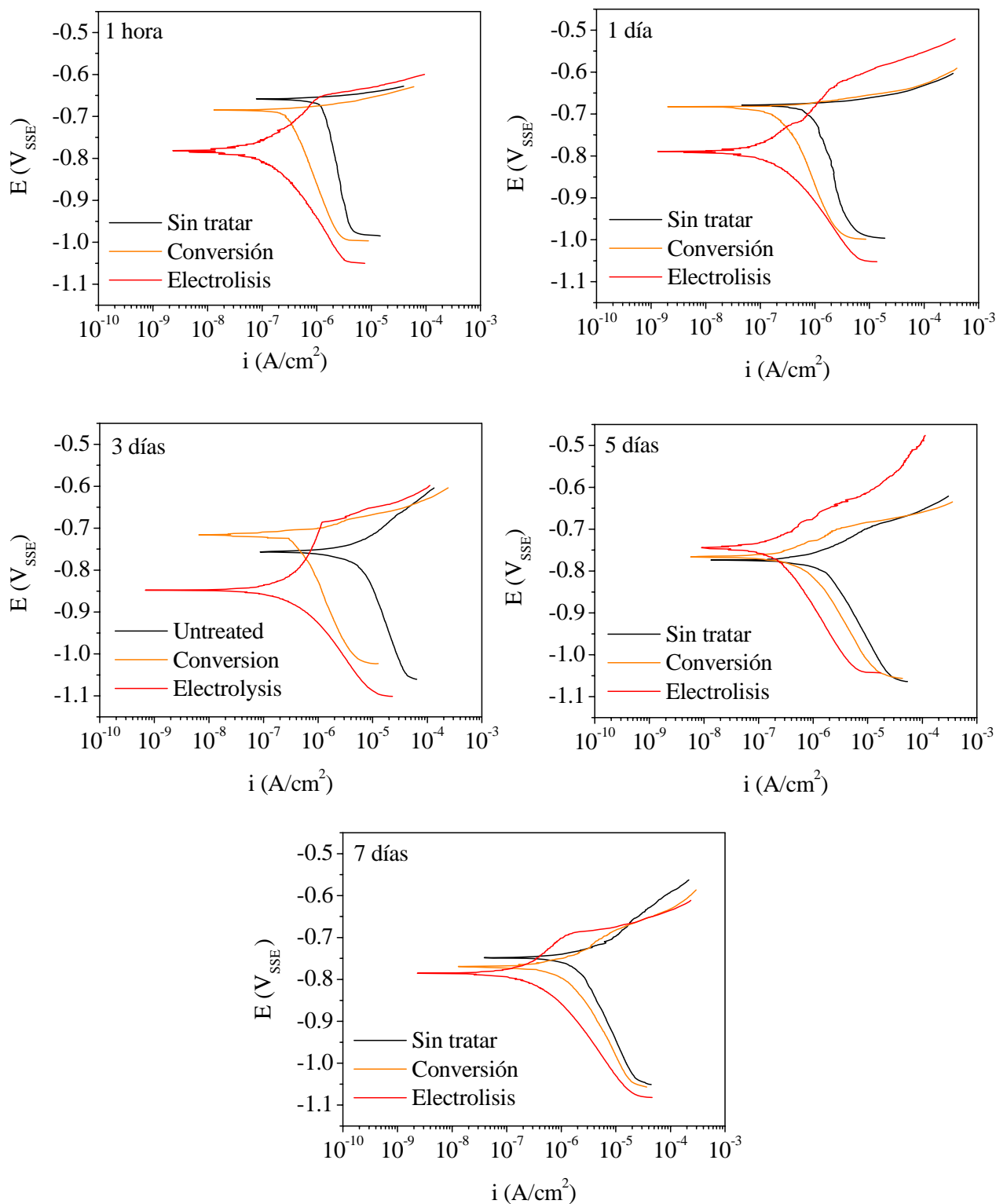


Fig. 68 – Curvas de polarización lineal para el material A360/SiC/20p modificado con Ce en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl.

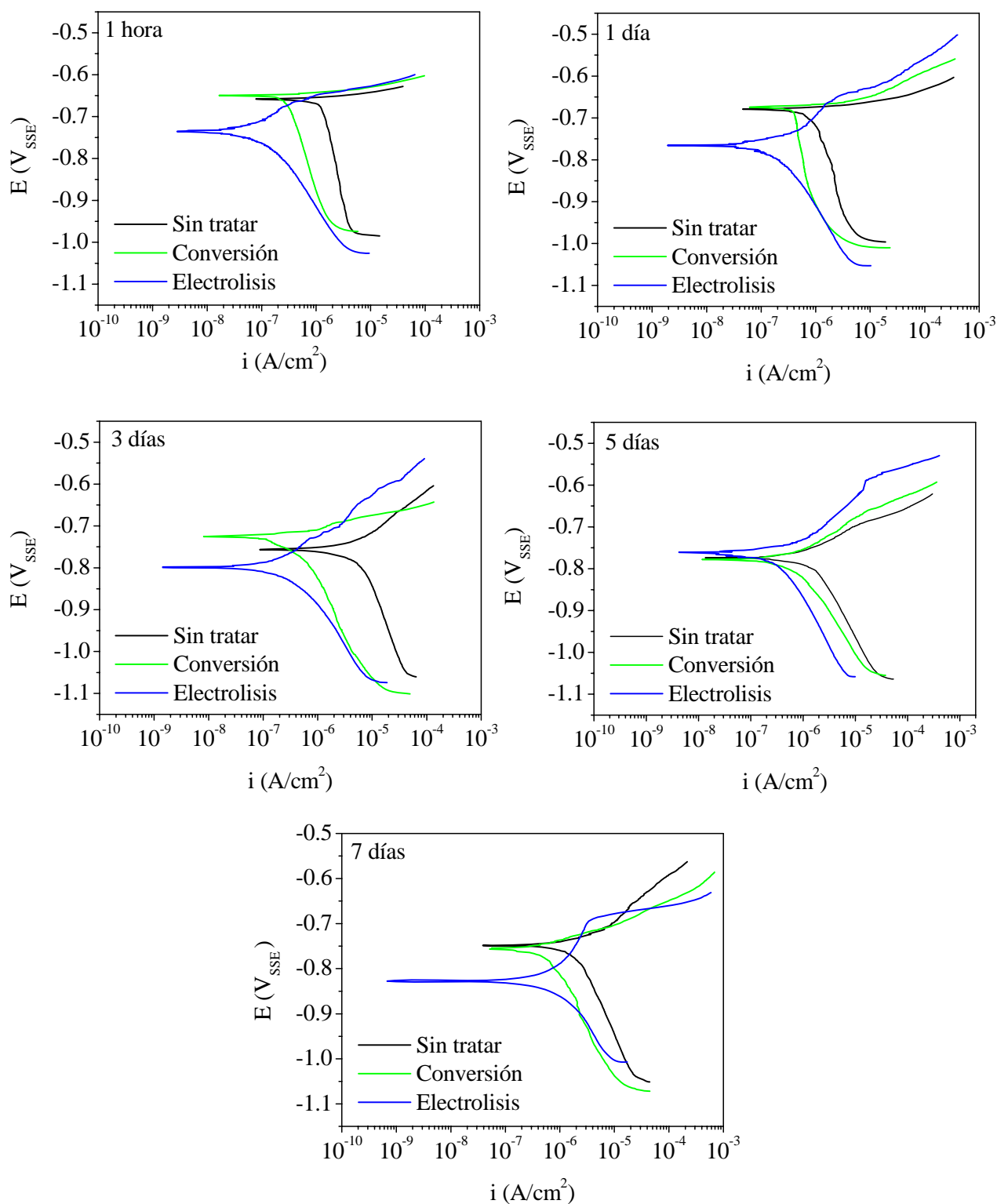


Fig. 69 – Curvas de polarización lineal para el material A360/SiC/20p modificado con La en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl.

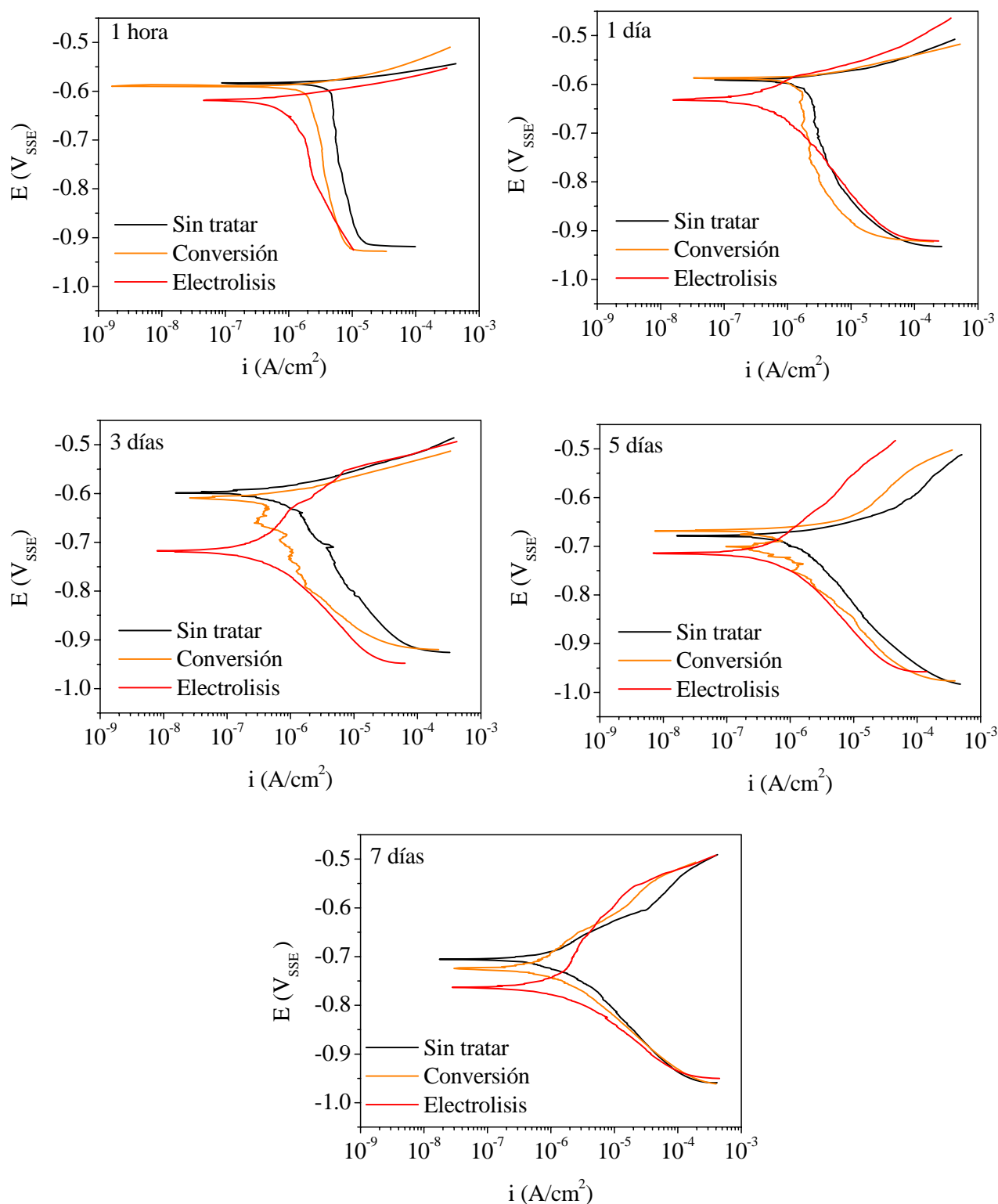


Fig. 70 – Curvas de polarización lineal para el material A380/SiC/20p modificado con Ce en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl.

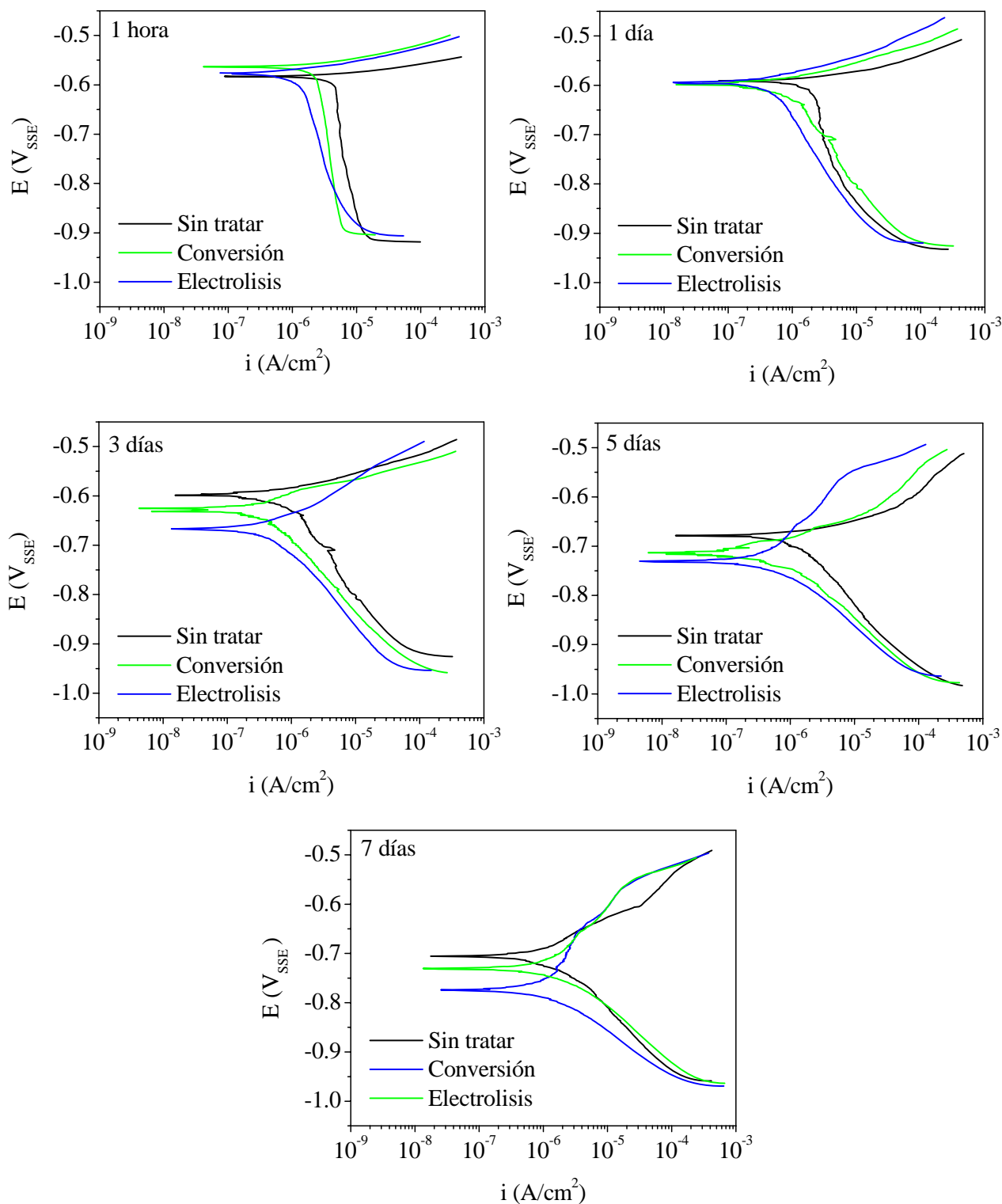


Fig. 71 – Curvas de polarización lineal para el material A380/SiC/20p modificado con La en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl.



Por tanto, a partir de las curvas de polarización se deduce que, en ambos tipos de tratamiento, el cerio y el lantano actúan como inhibidores catódicos ya que dan lugar a una reducción de la densidad de corriente catódica y en el caso del tratamiento por electrolisis también a una disminución del potencial de corrosión [225]. Algunos autores sostienen que el comportamiento como inhibidores catódicos de estos elementos no está del todo claro, ya que en ocasiones se observa una reducción de la densidad de corriente en la rama anódica, pudiendo existir un efecto sinérgico entre el elemento lantánido y el crecimiento de la capa de alúmina, aunque según la mayoría de autores esta variación se produce de forma indirecta como resultado de la inhibición catódica que afecta al proceso global de corrosión [226].

Si se valora la diferencia entre $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ como una medida de la tendencia a la nucleación de picaduras, podemos comparar estos valores en función del tiempo de inmersión como se muestra en la tabla 14. En los materiales sin tratar esta diferencia es muy pequeña después de una hora de inmersión (≈ 15 mV) indicando una gran susceptibilidad a la nucleación de picaduras. Cuando se modifican por conversión con Ce ó La esta diferencia también es pequeña produciéndose igualmente la corrosión por picadura aunque con la reacción de reducción del oxígeno parcialmente impedida debido al bloqueo de las zonas catódicas por parte del recubrimiento. En cuanto al efecto del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl se observa que después de 7 días, tanto los materiales sin tratar como los modificados por conversión muestran un aumento de la diferencia $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ asociado normalmente al crecimiento de una película de productos de corrosión.

En los materiales modificados por electrolisis con Ce y La el valor de $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ alcanza los 45-75 mV para los materiales A380 y los 85-165 mV para los de matriz A360, lo que supone una mejora de la resistencia a la corrosión por picadura al aparecer una región de pasividad en el tramo anódico de la curva de polarización. La



menor diferencia observada entre E_{pic} y E_{corr} para los materiales A380 se debe a la acción del par galvánico Al/Cu-Ni, que al acelerar el proceso de corrosión permite una mayor aproximación entre estos dos potenciales [223].

Tabla 14. $E_{pic} - E_{corr}$ en función del tiempo de ensayo para los materiales ensayados.

Material	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)									
	1 hora					7 días				
	Sin tratar	Ce C	La C	Ce E	La E	Sin tratar	Ce C	La C	Ce E	La E
A361	18	31	28	83	89	73	74	76	121	89
A360/SiC/10p	25	42	39	166	95	58	98	142	123	159
A360/SiC /20p	16	49	30	157	121	106	123	129	159	162
A380/SiC /10p	17	30	30	71	75	105	107	140	212	224
A380/SiC /20p	12	28	26	40	46	109	110	160	220	223

Cuando el tiempo de inmersión alcanza los siete días para los materiales modificados por electrolisis se observa que el valor de $E_{pic}-E_{corr}$ permanece alrededor de los 100 mV para los materiales A361 y A360/SiCp mientras que aumenta por encima de los 200 mV para los materiales A380/SiCp. De acuerdo con esto, los tratamientos por electrolisis conservan su carácter protector después estos 7 días evitando la corrosión por picadura y ralentizando la nucleación y el crecimiento de la película de productos de corrosión.

La figura 72 muestra la variación de la resistencia de polarización en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p sin tratar y modificados superficialmente con Ce y La. Se observa como en los materiales A361 y A360/SiC/10p sin tratar y modificados por conversión se produce un aumento del valor de R_p con el paso del tiempo asociado al



crecimiento de una película de productos de corrosión de carácter débilmente protector.

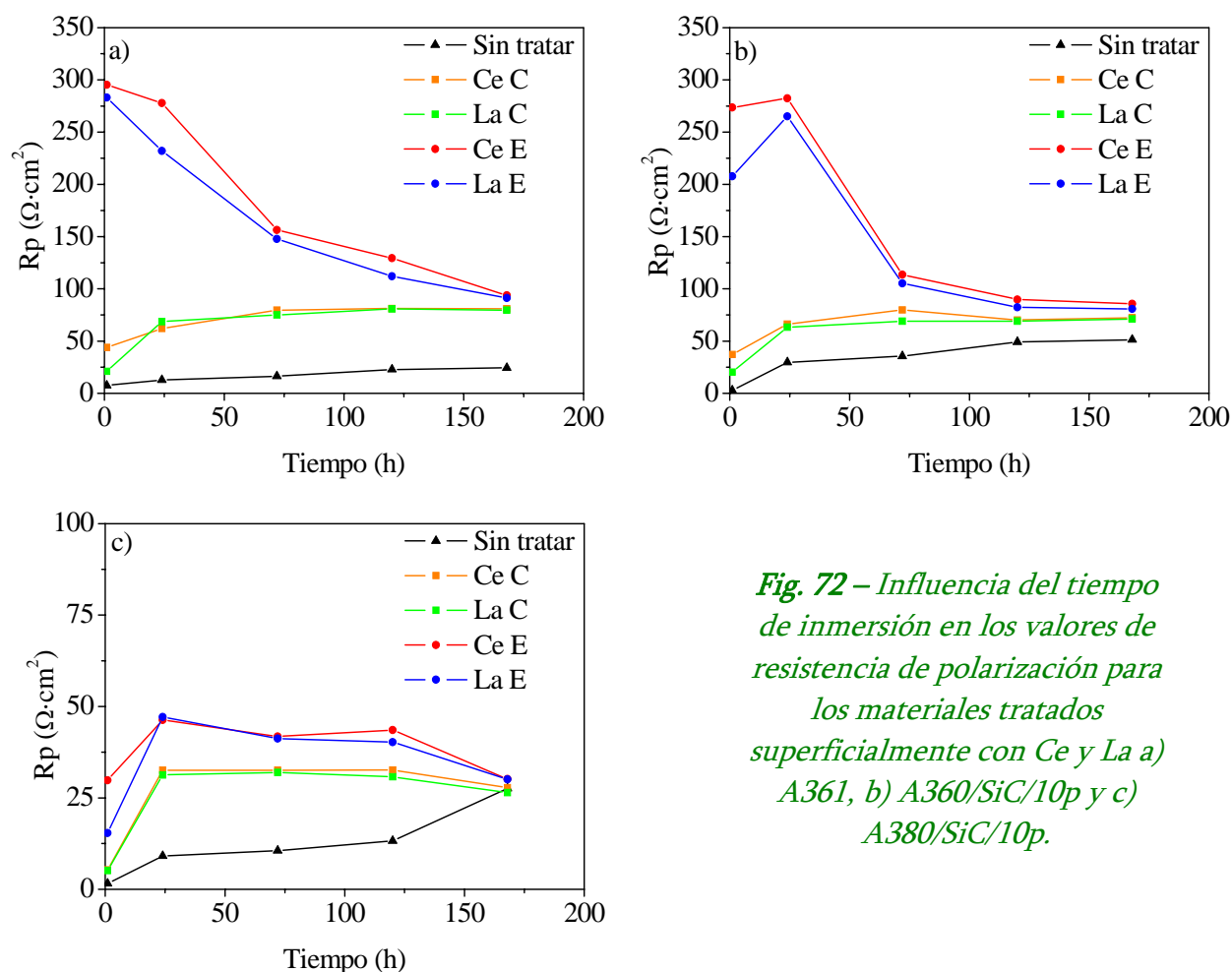


Fig. 72 – Influencia del tiempo de inmersión en los valores de resistencia de polarización para los materiales tratados superficialmente con Ce y La a) A361, b) A360/SiC/10p y c) A380/SiC/10p.

Cuando se modifican superficialmente por electrolisis el valor de R_p es unas 6 veces superior durante las primeras 24 horas de inmersión y posteriormente disminuye debido a un débil proceso de corrosión generalizada que da lugar a la formación de una película de productos de corrosión de pequeño espesor y ligeramente protectora [227]. De todos modos, la protección obtenida por el tratamiento de electrolisis frente a la corrosión por picadura sigue siendo significativo al mantenerse $E_{\text{pic}} - E_{\text{corr}}$ por encima de los 100 mV después de 7 días de inmersión en el medio. Por otra parte, en el material A380/SiC/10p sin tratar se



observa que el valor de R_p aumenta durante los 7 días de inmersión debido a un crecimiento acelerado de la película de productos de corrosión como consecuencia del par galvánico Al/Cu-Ni. Y que cuando se modifica por conversión y electrolisis sólo se produce un aumento del valor de R_p durante las primeras 24 horas para después permanecer relativamente constante hasta el final del ensayo, observándose siempre un mayor valor de resistencia de polarización en el material modificado con el tratamiento de electrolisis con Ce ó La.

4.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

- Influencia del porcentaje de refuerzo y de la composición de la matriz

La figura 73 muestra los diagramas de Nyquist para los materiales estudiados expuestos durante 1 día a una solución 3,5% en masa de NaCl.

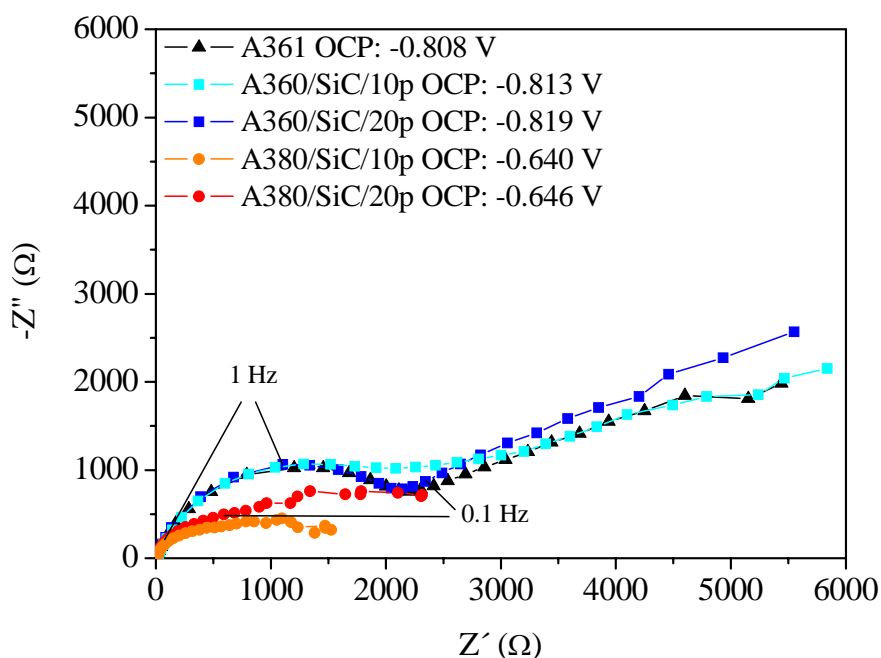


Fig. 73 – Diagramas de Nyquist para los materiales originales después de 1 día de inmersión en una solución 3,5% NaCl.



Se observa que la respuesta electroquímica de los materiales A361, A360/SiC/10p y A360/SiC/20p da lugar a un arco o semicírculo achatado en la zona de altas y medias frecuencias (AF y MF), seguido por un segundo arco o cola con peor resolución a frecuencias bajas (BF). Por otro lado, en los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p los diagramas de Nyquist únicamente presentan un arco en la zona AF/MF que posiblemente se deba al solapamiento de los dos arcos que dan como resultado un único arco muy aplanado, encontrándose la reacción de transferencia de carga mucho más favorecida que en los materiales A360 debido a un menor diámetro de los semicírculos. Consecuentemente, en estos materiales la presencia de Cu y Ni acelera el proceso de corrosión y tiene un efecto superior al que tiene la adición de refuerzo tal y como se había deducido a partir de los ensayos gravimétricos y las medidas electroquímicas de corriente continua.

Para el material de referencia A361 y los materiales compuestos de matriz A360 el arco que aparece en la región de AF/MF representa, en una primera aproximación, la respuesta típica del circuito simplificado de Randles, donde la resistencia del electrolito, R_e , se encuentra en serie con el elemento en paralelo $R_t C_{dl}$, siendo R_t la resistencia de transferencia de carga de la reacción de corrosión en la intercara metal/electrolito y C_{dl} la capacidad de la doble capa electroquímica. Sin embargo, al estudiar más detenidamente este primer semicírculo se observa que su centro se sitúa por debajo del eje real, lo que según algunos autores puede atribuirse a una intercara no homogénea debido a una elevada rugosidad o por procesos de corrosión localizada [228].

Por otra parte, el segundo arco o cola que muestran los diagramas en la región de BF se ha asociado a un proceso con control por difusión en una capa de espesor finito, posiblemente debido tanto a la reacción catódica de reducción de oxígeno como a la formación de una película de productos de corrosión [229]. Por tanto, es



posible que el mecanismo de corrosión que tiene lugar en estos materiales sea un proceso complejo de transporte de masa a través de la capa de productos de corrosión y del electrolito en contacto con la superficie metálica que puede representarse de forma aproximada mediante el siguiente circuito equivalente (Figura 74).

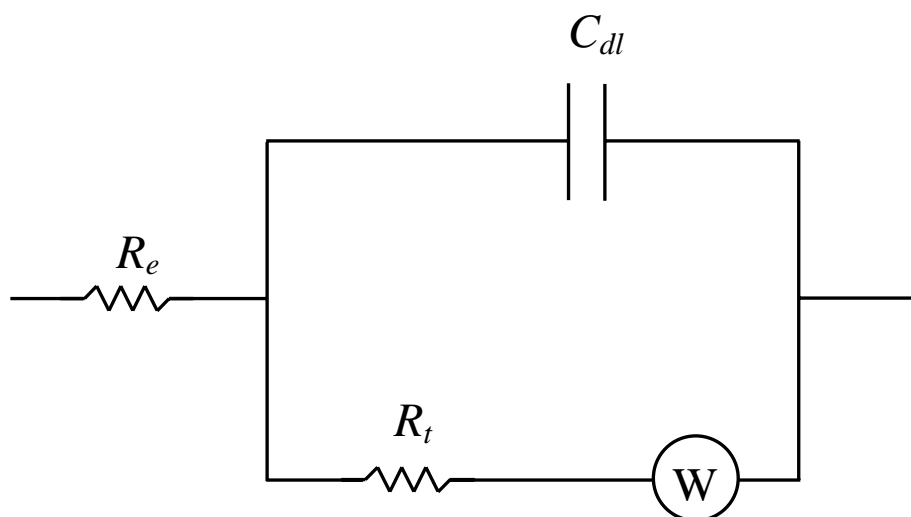


Fig. 74 – Circuito equivalente utilizado en el ajuste de los datos de impedancia obtenidos para los materiales estudiados en 3,5% NaCl.

Siendo R_e es la resistencia iónica del electrolito (prácticamente nula al tratarse de una solución de NaCl), R_t la resistencia de transferencia de carga, C_{dl} la capacidad de la doble capa electroquímica y W la impedancia de Warburg relacionada con el control por difusión.

- Influencia del tiempo de inmersión y de los tratamientos de modificación superficial

a) Aleación de referencia A361

La figura 75 muestra el efecto que ejerce el tiempo de inmersión en 3,5% NaCl sobre el material de referencia A361 en función del tratamiento de modificación superficial.

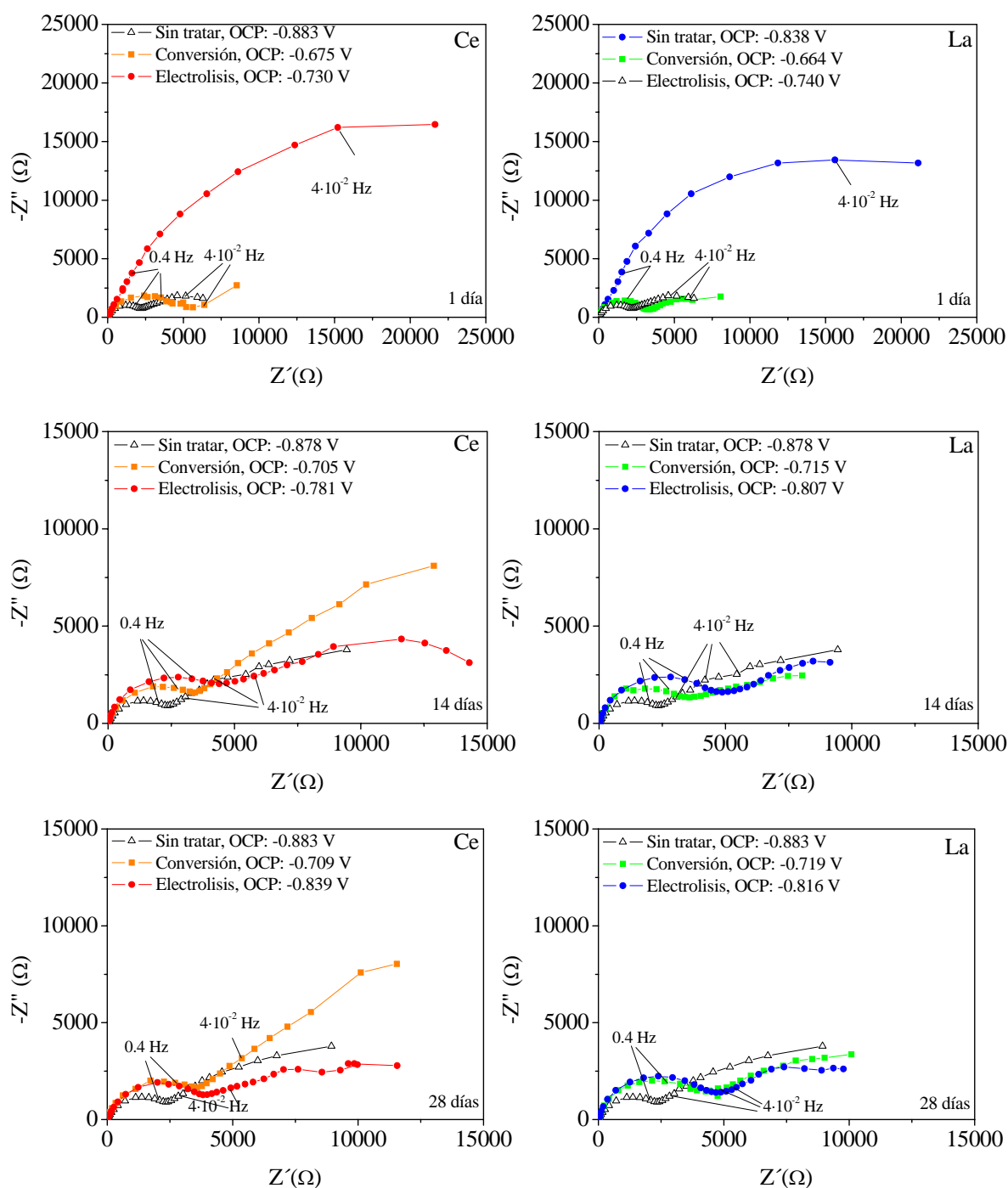


Fig. 75 – Diagramas de Nyquist para el material A361 tratado superficialmente con Ce y La en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl. 1, 14 y 28 días.

Durante el primer día de inmersión la muestra tratada por electrolisis presenta un arco que se extiende desde la zona de AF a la de BF y unos elevados valores de



impedancia que son mayores que los obtenidos para el material sin tratar y para el modificado por conversión. Para tiempos de inmersión superiores (7-28 días) el arco o cola a BF se hace más patente y se extiende a lo largo de una sección mayor hasta la frecuencia final de 1 mHz, atribuido a la formación de productos de corrosión [200, 230].

En el material sin tratar y modificado por conversión la cola de difusión aparece desde el primer día de inmersión siendo más patente en el caso del material sin tratar, lo que indica probablemente una mayor velocidad de formación de la película de productos de corrosión.

b) Materiales compuestos con matriz A360

La figura 76 muestra los diagramas de Nyquist del material A360/SiC/10p para tiempos de inmersión entre 1 y 28 días. Al igual que en el material A361 se observa que el tratamiento por electrolisis proporciona el mayor grado de protección y que a pesar de disminuir la resistencia de transferencia de carga con el tiempo de inmersión el diámetro del arco situado en la región de AF/MF sigue siendo superior al que presentan el material sin tratar y tratado por conversión, indicando una mayor resistencia a la corrosión.

La presencia del refuerzo no parece afectar significativamente al comportamiento del material, ya que de nuevo se observa que la cola de difusión se extiende hacia la zona de BF después de 28 días de inmersión al medio agresivo señalando un fuerte control por difusión por parte de los productos de corrosión [231].

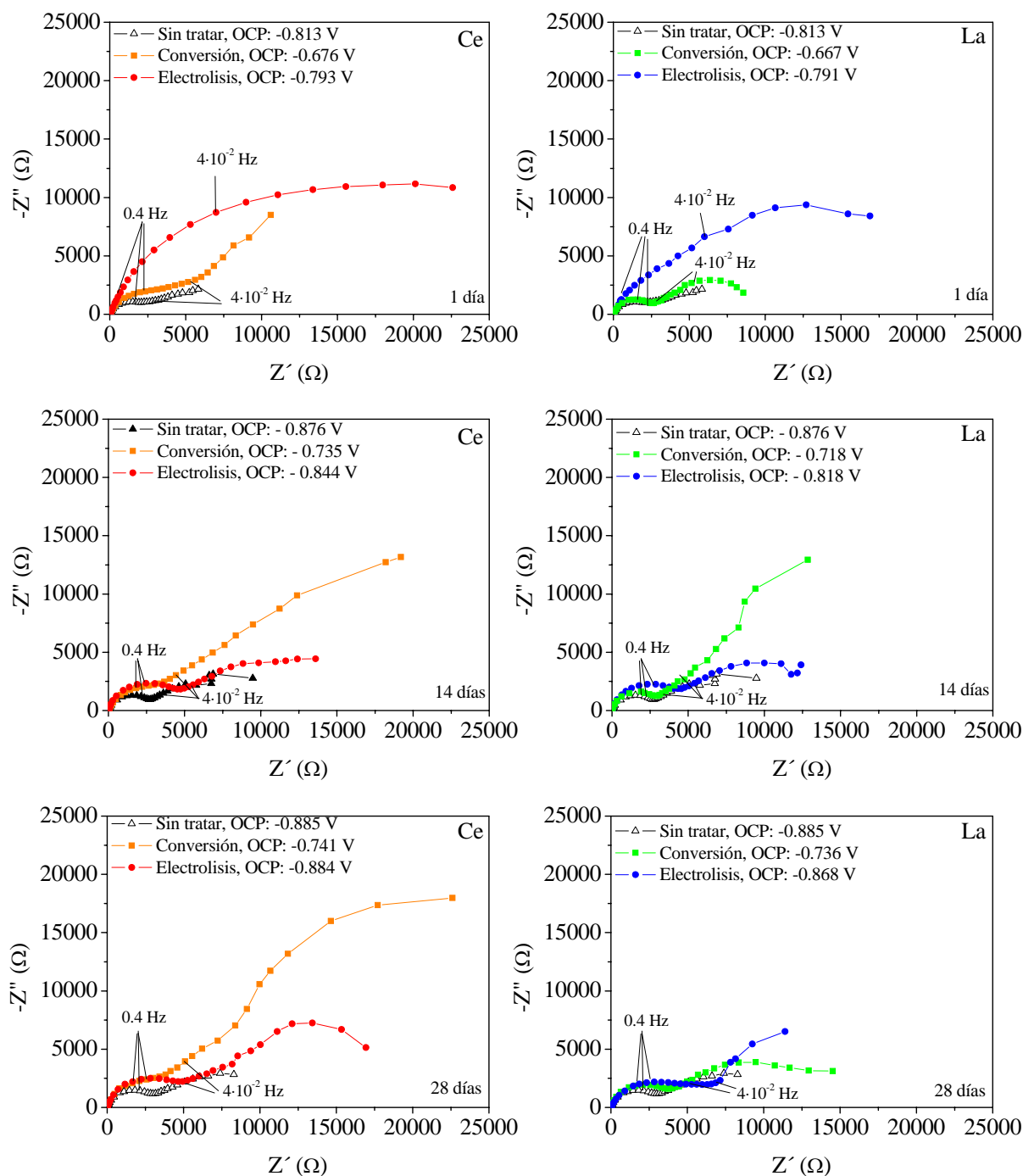


Fig. 76 – Diagramas de Nyquist para el material A360/SiC/10p tratado superficialmente con Ce y La en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl. 1, 14 y 28 días.

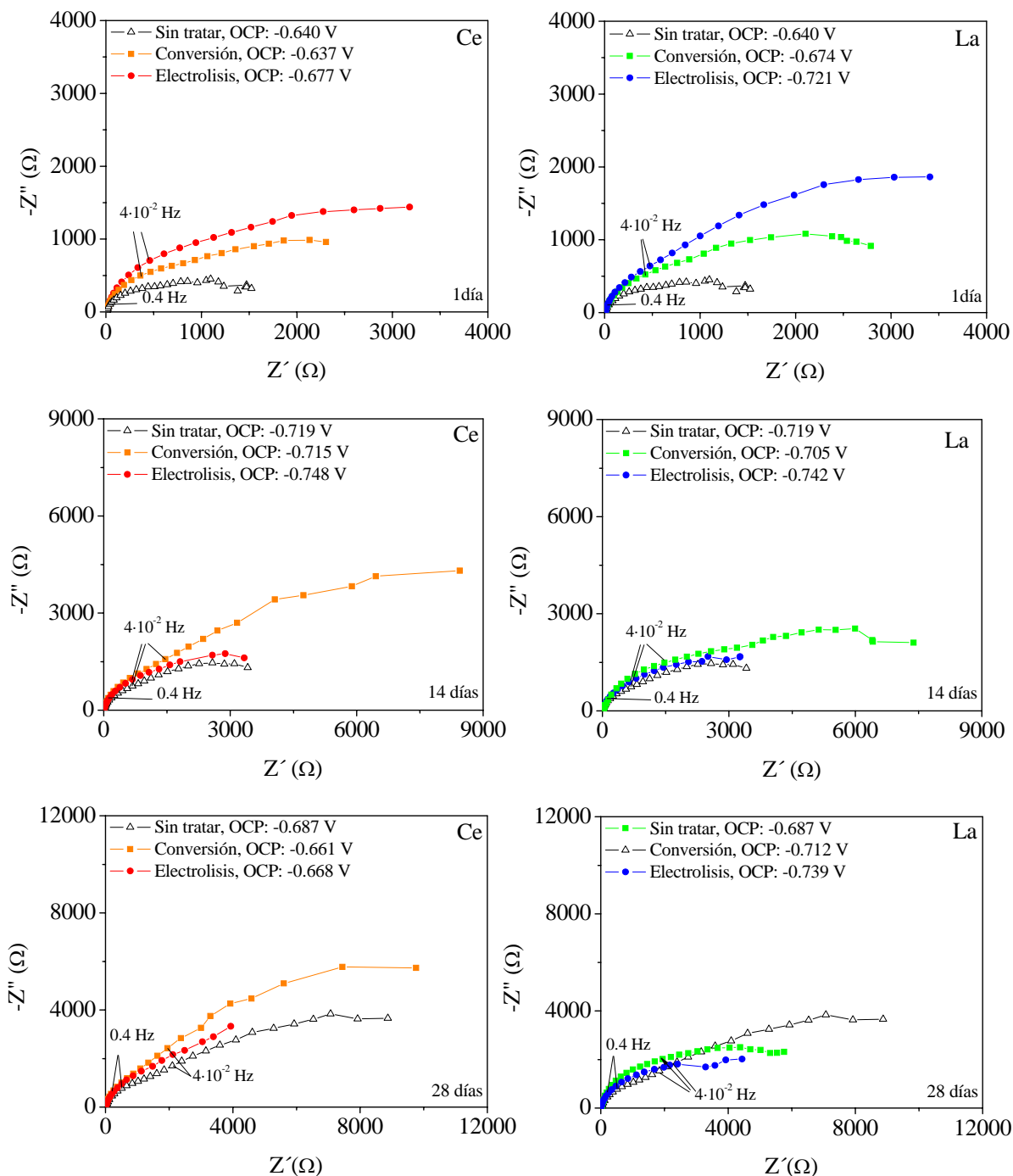


Fig. 77 – Diagramas de Nyquist para el material A380/SiC/10p tratado superficialmente con Ce y La en función del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl. 1, 14 y 28 días.



c) *Materiales compuestos con matriz A380*

Los diagramas de Nyquist para los materiales compuestos A380 difieren de los observados para el material A361 y los materiales A360 (Figura 77), debido a que el solapamiento entre los arcos correspondientes a los fenómenos de transferencia de carga y difusión sigue existiendo, e incluso en mayor medida al aumentar el tiempo de inmersión. Aunque, la presencia del par galvánico Al/Cu-Ni no impide una mejora de la resistencia a la corrosión cuando estos materiales se modifican por conversión y especialmente por electrolisis.

Analizando los valores entre 40 kHz y 0.1 Hz para todos los materiales mediante el programa informático Boukamp [232] se pueden obtener los valores de R_t y C_{dl} consistentes con el circuito equivalente descrito anteriormente (Tabla 15 y 16).

Para los materiales sin tratamiento superficial la tendencia general es un aumento de los valores de R_t con el tiempo de inmersión, asociado posiblemente con la formación de una película de productos de corrosión con un ligero carácter protector [200].

Debido a la acción del par galvánico Al/Cu-Ni en los materiales A380 los valores iniciales de R_t son significativamente inferiores a los observados en el resto de materiales. Aunque por esta misma razón, después de 28 días de inmersión, estos valores se igualan a los obtenidos en los materiales de matriz A360 como consecuencia de la formación una película protectora de productos de corrosión de mayor espesor.



Tabla 15. Valores de R_t en función del tiempo de inmersión para los materiales ensayados en 3,5% NaCl.

	Tiempo (d)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
		1	7	14	21	28
Sin tratar	A361	4980	5388	5620	5624	5626
	A360/SiC/10p	4904	5104	5576	5586	5606
	A360/SiC/20p	4872	5356	6104	7664	8000
	A380/SiC/10p	2000	3748	3922	4025	5533
	A380/SiC/20p	1300	3242	3674	4258	5616
Ce C	A361	9840	9976	9798	9562	9762
	A360/SiC/10p	9800	9928	9875	9824	9748
	A360/SiC/20p	6250	6024	6543	7456	10216
	A380/SiC/10p	2912	3930	6072	6574	7858
	A380/SiC/20p	2134	3356	5783	6647	7923
La C	A361	6361	6728	7898	8245	9110
	A360/SiC/10p	5511	6552	6682	7752	9214
	A360/SiC/20p	5001	6733	6924	7892	8341
	A380/SiC/10p	2729	4060	4909	5584	6663
	A380/SiC/20p	2403	3231	3781	5961	6566
Ce E	A361	70890	13864	10860	10196	9748
	A360/SiC/10p	53248	13062	10360	10306	10246
	A360/SiC/20p	40758	9342	9237	9197	9110
	A380/SiC/10p	4168	4841	5193	6854	9370
	A380/SiC/20p	3874	3956	6425	7063	9673
La E	A361	60086	11199	10257	10196	9499
	A360/SiC/10p	34476	14736	12412	10537	10127
	A360/SiC/20p	38021	18210	12651	9866	9543
	A380/SiC/10p	3858	4670	5314	5672	6879
	A380/SiC/20p	3623	4402	4842	5579	7059



Tabla 16. Valores de C_{dl} en función del tiempo de inmersión para los materiales ensayados en 3,5% NaCl.

	Tiempo (d)	C ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)				
		1	7	14	21	28
Sin tratar	A361	32	38	38	38	38
	A360/SiC/10p	32	51	55	67	67
	A360/SiC/20p	33	40	46	47	49
	A380/SiC/10p	90	197	242	190	146
	A380/SiC/20p	140	227	258	180	144
Ce C	A361	17	21	22	22	22
	A360/SiC/10p	29	29	29	29	29
	A360/SiC/20p	45	47	43	38	28
	A380/SiC/10p	63	188	156	116	103
	A380/SiC/20p	85	220	164	115	102
La C	A361	25	23	27	26	31
	A360/SiC/10p	29	27	32	32	31
	A360/SiC/20p	32	32	31	31	34
	A380/SiC/10p	66	182	193	137	117
	A380/SiC/20p	76	228	251	128	123
Ce E	A361	53	27	26	21	16
	A360/SiC/10p	168	29	36	37	37
	A360/SiC/20p	220	40	41	41	41
	A380/SiC/10p	44	152	142	112	86
	A380/SiC/20p	47	186	147	108	84
La E	A361	63	34	28	21	17
	A360/SiC/10p	209	26	30	36	37
	A360/SiC/20p	190	21	30	38	40
	A380/SiC/10p	47	158	139	135	114
	A380/SiC/20p	50	167	196	137	108



Cuando los materiales se modifican por conversión con Ce ó La los valores de R_t obtenidos aumentan hasta prácticamente el doble debido al efecto protector del recubrimiento lantánido. Para los materiales A361, A360/SiC/10p y A360/SiC/20p estos valores prácticamente no varían después de 28 días de inmersión y siguen siendo superiores a los obtenidos para los materiales sin tratar demostrando el carácter protector de este tipo de recubrimientos. En los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p modificados por conversión también se consigue mejorar la resistencia a la corrosión, aunque como se observa en la tabla 15 el valor de R_t aumenta con el tiempo de inmersión debido al par galvánico Al/Cu-Ni.

En los materiales modificados por electrolisis la evolución de R_t con el tiempo de inmersión difiere de la observada en los otros casos, debido a que este tipo de tratamientos inhibe considerablemente el proceso de corrosión por picadura durante las primeras 24 horas de inmersión al medio agresivo estabilizando la capa protectora de Al_2O_3 (R_t alrededor de $70000 \Omega \cdot cm^2$ para la aleación A361, $40000-50000 \Omega \cdot cm^2$ para los materiales A360/SiCp y $4000 \Omega \cdot cm^2$ para los materiales A380/SiCp).

Un aumento del tiempo de inmersión hasta los 28 días de duración del ensayo muestra una disminución de los valores de R_t para los materiales A361 y A360/SiCp y un aumento para los materiales A380/SiCp alcanzando valores de R_t similares o algo mayores a los obtenidos por conversión. En los primeros materiales este comportamiento se explica por la formación de una delgada película de productos de corrosión que con el transcurso del tiempo de exposición disminuye su carácter protector, mientras que el aumento de R_t en los materiales A380 se puede explicar por la formación de una capa de productos de corrosión de mayor grosor que dificulta la difusión de especies en la intercara metal/electrolito.



Los valores de capacidad de la doble capa electroquímica que aparecen en la tabla 16 proporcionan información sobre la superficie real expuesta al medio agresivo y la rugosidad de la misma. De tal modo que este parámetro sirve para determinar la susceptibilidad del material a sufrir un proceso de corrosión electroquímica.

En los materiales sin tratamiento de protección los valores de capacidad aumentan gradualmente con el tiempo señalando un incremento de la rugosidad superficial provocado por la disolución de la matriz metálica en la solución de NaCl. Mientras que para los materiales modificados por conversión y por electrolisis este parámetro tiende a permanecer constante o a disminuir con el tiempo de inmersión indicando una mayor estabilidad de la superficie. Aunque la interpretación de este parámetro resulta difícil debido a la elevada constante dieléctrica de los óxidos de Ce y La que en ocasiones dan lugar a un aumento del valor de C_{dl} [194].

En cuanto a la influencia del refuerzo y de la composición de la matriz se deduce lo siguiente: *i)* la presencia del refuerzo parece aumentar ligeramente los valores de capacidad debido a una mayor discontinuidad de la superficie; *ii)* la presencia de Cu y Ni en los materiales A380 aumenta en un factor de aproximadamente 3-5 el valor de capacidad. Esto es debido a que la presencia de precipitados de cobre que permanecen sobre la superficie incrementa el área efectiva de las zonas catódicas.

La ganancia de masa en función del tiempo de inmersión que mostraba la figura 64 expresa la diferencia de masa entre los productos de corrosión adheridos a la superficie y la masa metálica que se está corroyendo, pero no representa directamente la magnitud del fenómeno de corrosión en cada caso. No obstante, las medidas electroquímicas permiten calcular la velocidad instantánea del proceso de corrosión (i_{corr}) a partir de los valores de R_t (Tabla 15) y de la conocida ecuación de



Stern-Geary [233]. A partir del valor de i_{corr} se calcula fácilmente la velocidad de corrosión.

La tabla 17 muestra los resultados obtenidos de velocidad de corrosión en mg/cm^2 para cada material y cada tratamiento de modificación superficial después de 28 días de inmersión en 3,5% NaCl.

Tabla 17. Pérdida de masa (mg/cm^2) calculada a partir de los resultados electroquímicos de corriente alterna para los materiales estudiados durante 28 días en 3,5% NaCl.

Material	Sin tratar	Ce C	La C	Ce E	La E
A361	1,43	0,81	1,00	0,73	0,75
A360/SiC/10p	1,45	0,80	1,07	0,72	0,66
A360/SiC/20p	1,20	1,09	1,07	0,83	0,66
A380/SiC/10p	1,95	1,41	1,56	1,30	1,45
A380/SiC/20p	2,10	1,53	1,79	1,30	1,50

A partir de estos datos podemos concluir que:

- Tanto el tratamiento por conversión como el de electrolisis con Ce/La tienen un importante efecto en la velocidad de corrosión.
- El mayor grado de protección se obtiene para los materiales A361 y A360/SiCp reduciéndose la velocidad de corrosión aproximadamente hasta la mitad. El efecto es menor en los materiales A380/SiCp disminuyendo entre un 10-30%.
- El tratamiento por electrolisis inhibe de forma más eficaz el proceso de corrosión que el tratamiento por conversión tanto con Ce como con La.



Los resultados que se han obtenido mediante la técnica de EIS permiten evaluar que el proceso de corrosión observado para todos los materiales estudiados, independientemente de los tratamientos de modificación superficial aplicados, se ajusta a un circuito equivalente convencional como el que mostraba la figura 74 en el que queda recogido el sistema metal/capa de productos de corrosión/electrolito.

Utilizando el programa informático de ajuste de circuitos equivalentes EQUIVCRT.PAS [232] es posible comprobar la idoneidad de este circuito equivalente para obtener los parámetros de R_t y C_{dl} a partir de los diagramas de Nyquist. De tal modo que el semicírculo situado en la región de AF/MF informa sobre el proceso de corrosión que sufre el material en su superficie, con una única constante de tiempo $C_{dl}R_t$, mientras que la cola de difusión situada a BF vendría representada por la impedancia de Warburg.

Es posible explicar, según algunos autores [234-236], que el solapamiento que existe entre los dos arcos se debe a que los valores de R_t son pequeños en relación al valor σ^2C , donde σ es el coeficiente de Warburg. De esta forma sería fácil explicar el mayor solapamiento observado en los materiales A380 con respecto a los de matriz A360 debido a los bajos valores de R_t y altos valores de C_{dl} obtenidos.

La figura 78 muestra la calidad del ajuste cuando se aproxima el comportamiento electroquímico en medios marinos de estos materiales con el circuito equivalente descrito en la figura 74. Se observa que las curvas obtenidas con el programa EQUIVCRT.PAS se ajustan al trazado de los diagramas de Nyquist para todos los materiales estudiados y tipo de recubrimientos.

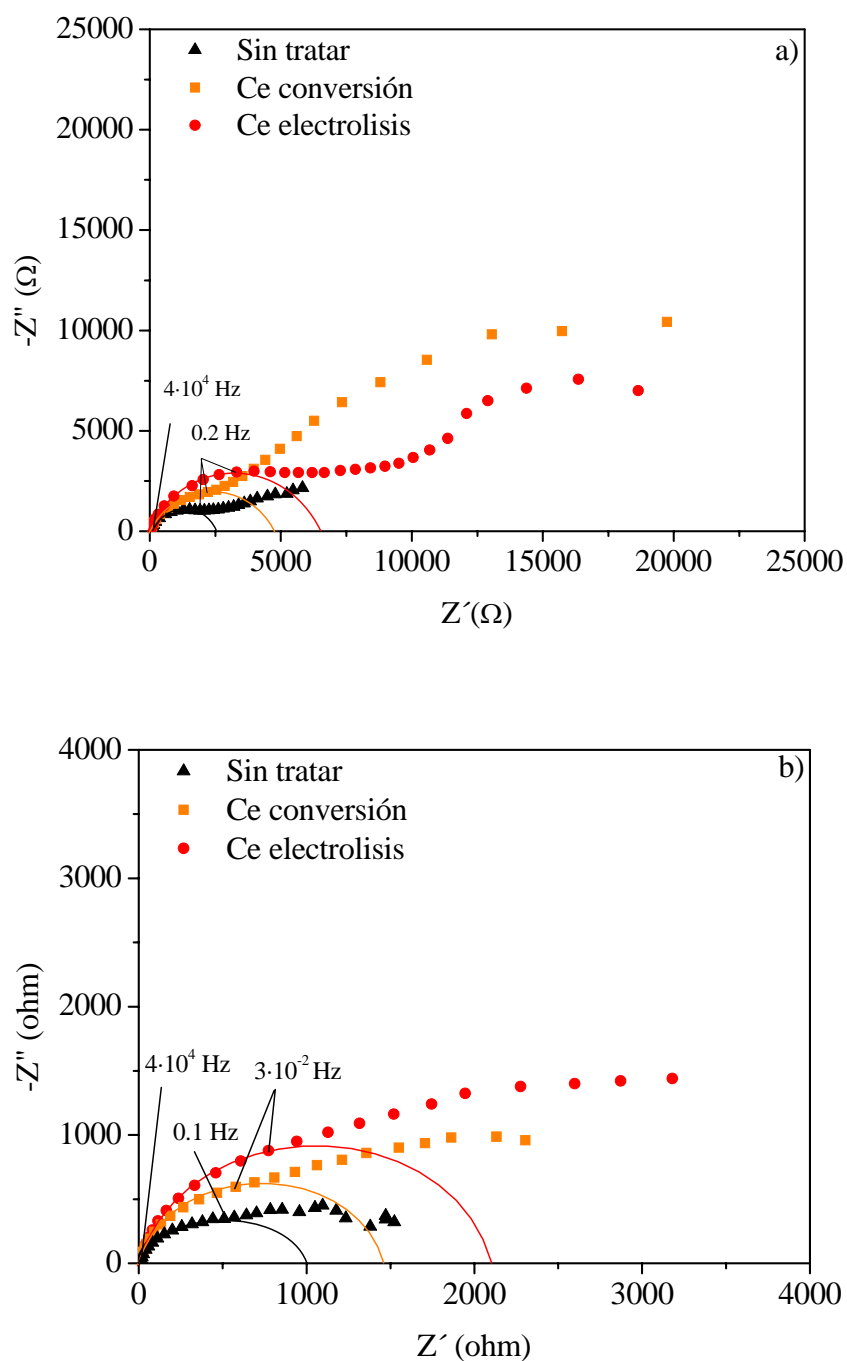


Fig. 78 – Diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente y semicírculos de ajuste obtenidos en la región AF/MF mediante el programa EQUIVCRT.PAS a) A360/SiC/10p y b) A380/SiC/10p.



4.3.4. Caracterización de los productos de corrosión

- *Influencia del porcentaje de refuerzo y de la composición de la matriz*

La figura 79 muestra la morfología superficial de los materiales estudiados después de 28 días de inmersión en 3,5% en masa NaCl. Los resultados encontrados en la bibliografía generalmente muestran que la adición de partículas de refuerzo no modifica la velocidad de corrosión con respecto al material base, aunque si cambia la morfología del ataque, dando lugar a un mayor número de picaduras, de menor tamaño y más profundas. Normalmente este fenómeno se atribuye a la presencia de intercaras matriz/refuerzo que facilitan la discontinuidad de la capa pasiva [37]. De este modo, se observa en la figura 79 que en los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p presentan mayor número de picaduras con respecto al material A361 el cual presenta productos de corrosión sobre toda la superficie que recubren las picaduras formadas durante los primeros días de inmersión en el medio.

Por otra parte, en los materiales A380/SiC/10-20p el número y tamaño de las picaduras aumenta con respecto a los materiales de matriz A360 debido a la existencia del par galvánico Al/Cu-Ni, que combinado con la presencia del refuerzo favorece un mayor ataque localizado por la formación de resquicios [45]. Además, a simple vista también se observa un mayor crecimiento de la película de productos de corrosión, especialmente alrededor de las picaduras [237]. Por tanto, se deduce que la adición de Cu y Ni acelera la nucleación y el crecimiento de picaduras y de los productos de corrosión, mientras que la adición de refuerzo favorece la aparición de un mayor número de picaduras sobre la superficie.

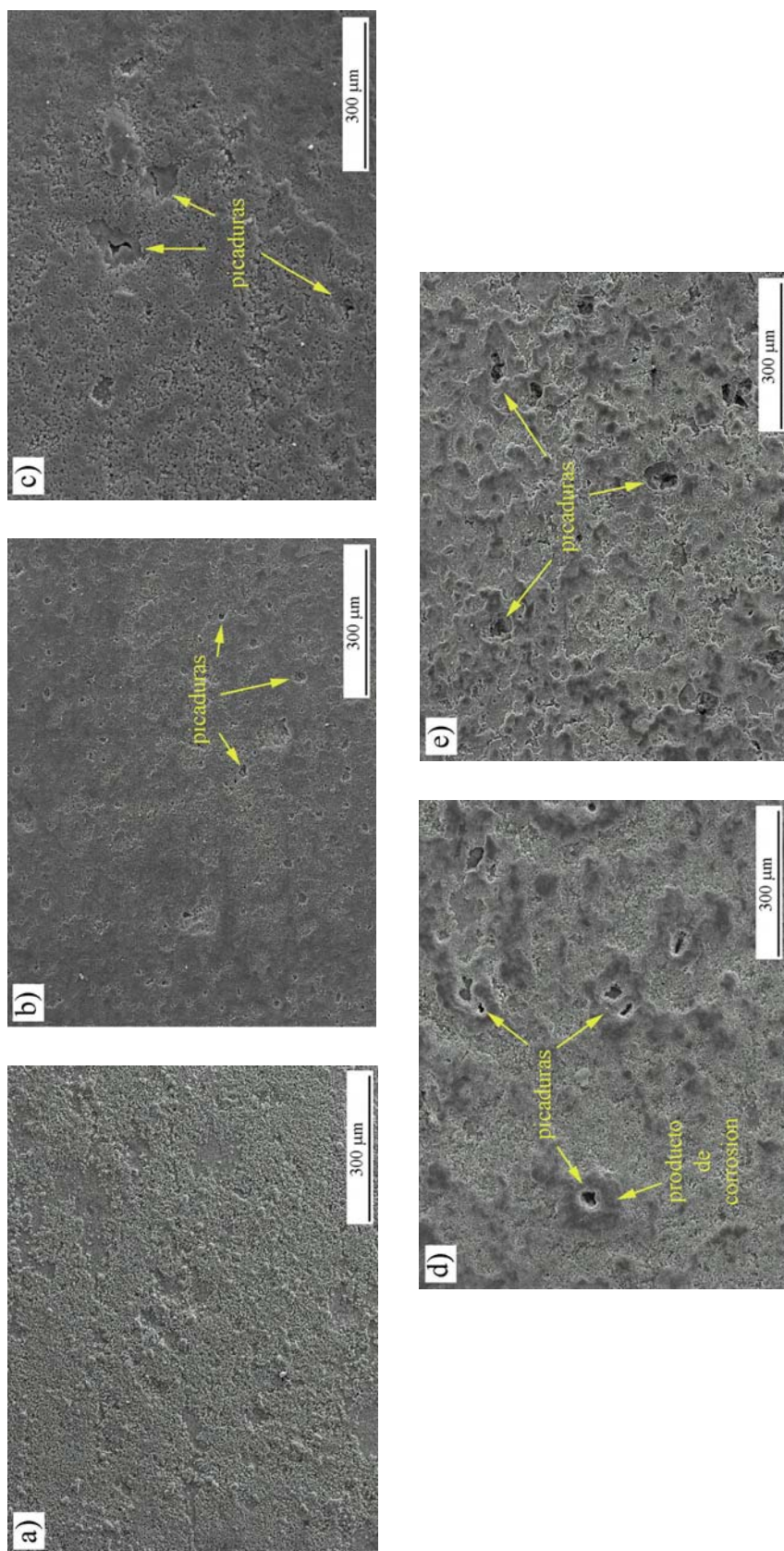


Fig. 79 – Aspecto superficial de los materiales estudiados después de su exposición durante 28 días en 3,5% NaCl a temperatura ambiente: a) A361; b) A360/SiC/10p; c) A360/SiC/10p y e) A380/SiC/20p.



- *Influencia del tiempo de inmersión y de los tratamientos de modificación superficial*

Con objeto de estudiar la influencia del tiempo de inmersión y de los tratamientos de modificación superficial en el comportamiento a la corrosión en 3,5% NaCl, se ha elegido y representado en la figura 80, debido a su mayor grado de deterioro con respecto a la aleación A361 y materiales A360/SiCp, el aspecto superficial del material A380/SiC/10p sin tratar y modificado superficialmente por conversión y electrolisis con La después de 1, 14 y 28 días de inmersión.

Analizando el material sin tratar se observa que después de un día de inmersión ya existen picaduras (Figura 80a), confirmando los resultados obtenidos con los ensayos gravimétricos que indicaban pequeñas pérdidas de masa durante los primeros días de exposición al medio clorurado y las medidas electroquímicas en las que se observaba que el potencial de picadura se hallaba próximo al potencial de corrosión.

Después de 14 días (Figura 80b) se observan picaduras de gran tamaño, propias de los materiales con matriz A380 y también productos de corrosión sobre toda la superficie, no observándose las líneas de desgaste iniciales. Tras los 28 días que dura el ensayo (Figura 80c) el resultado es una superficie que presenta picaduras de gran tamaño rodeadas por una película de productos de corrosión que ha crecido de forma irregular como consecuencia de la elevada heterogeneidad superficial de estos materiales.

Por tanto, las imágenes nos permiten corroborar lo que ya apuntaban los ensayos gravimétricos y las medidas electroquímicas: nucleación y crecimiento de picaduras cuando se sumergen en medios clorurados este tipo de materiales, y posterior



formación de una película de productos de corrosión que tiende a cubrir toda la superficie del material como consecuencia de un mecanismo de corrosión generalizada.

En lo que respecta al material modificado por conversión existen diferencias significativas desde el primer día de inmersión, ya que se observan con mayor claridad las líneas de desbaste y resulta difícil encontrar la formación de picaduras, siendo la resistencia a la corrosión localizada y generalizada mayor que la presentada por el material sin tratar (Figura 80d).

Transcurridos 14 días se observa que el mecanismo de corrosión principal es el ataque generalizado ya que a simple vista no se observa la presencia de picaduras, sino una película de productos de corrosión que cubre parcialmente a la superficie (Figura 80e). A mayores tiempos, 28 días, esta película de productos de corrosión crece por toda la superficie dejando únicamente al descubierto los compuestos intermetálicos que durante el tratamiento por conversión fueron protegidos por los óxidos/hidróxidos del elemento lantánido, en este caso lantano (Figura 80f).

De este modo, se confirman los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos y en las medidas electroquímicas tanto de corriente continua como de corriente alterna: los tratamientos por conversión con sales lantánidas inhiben parcialmente el ataque localizado por picadura y retrasan el crecimiento de la película de productos de corrosión.

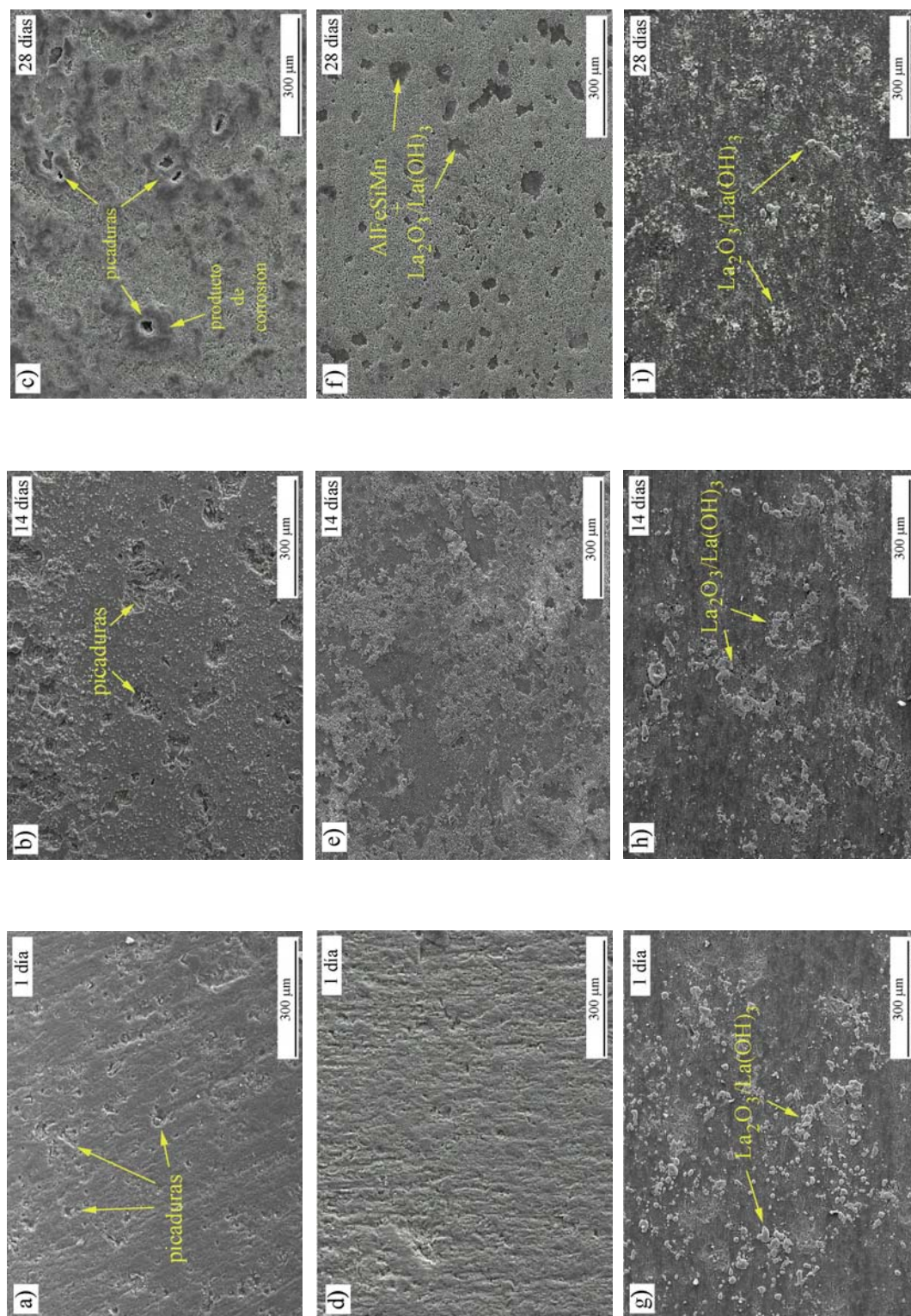


Fig. 80 – Efecto del tiempo de inmersión en 3,5% NaCl para el material A380/SiC/10p (a,b,c) sin tratar; (d,e,f) La conversión y (g,h,i) La electrolisis.



Se ha visto con anterioridad, mediante ensayos gravimétricos y técnicas electroquímicas, que cuando se modifican los materiales por electrodeposición o electrolisis con cerio o lantano la mejora de la resistencia a la corrosión es mucho más significativa que la obtenida por conversión. Dicha mejora queda confirmada a partir de las imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido (Figura 80 g-h-i). Se observa que durante los 28 días que dura el ensayo el recubrimiento lantánido permanece estable sobre la superficie evitando la formación de picaduras y retrasando el crecimiento de la película de productos de corrosión. De tal modo, que solamente en los materiales con matriz A380 se observa la formación de una delgada película de productos de corrosión después de 28 días de exposición al medio agresivo debido al par galvánico Al/Cu-Ni, mientras que en los materiales A360 esta película es prácticamente inapreciable debido al gran nivel de protección conseguido con los tratamientos por electrolisis.

- *Estudio del espesor de la película de corrosión*

La figura 81 muestra la sección transversal del material A380/SiC/10p sin tratar, modificado superficialmente por conversión y electrolisis con Ce después de 28 días en 3,5% NaCl. Se observa que para el material sin tratar la película de productos de corrosión presenta un elevado espesor y que al igual que en el ensayo de cámara de niebla salina presenta grietas que actúan como canales de acceso para el medio agresivo hacia el material base favoreciendo el progreso del proceso de corrosión.

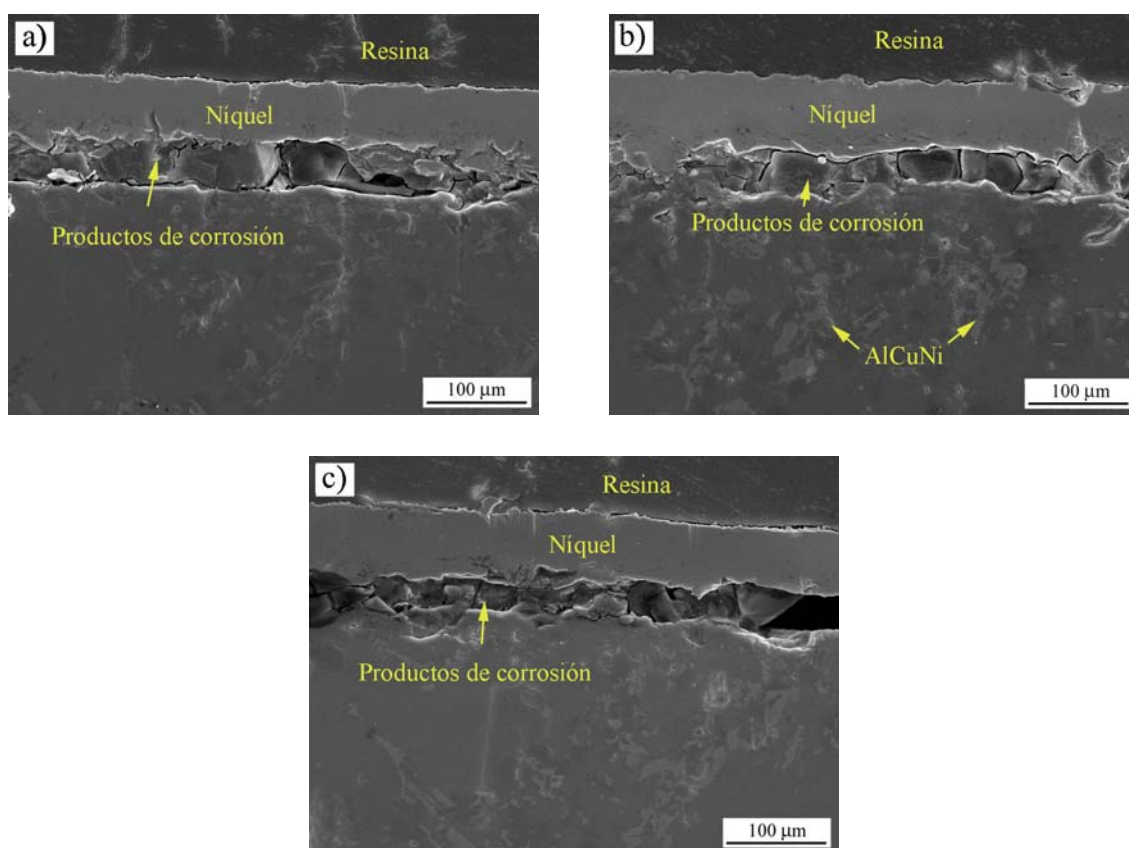


Fig. 81 – Sección transversal del material A380/SiC/10p después de 28 días en 3.5% NaCl: a) sin tratar y tratado con Ce por b) conversión y c) electrolisis.

Sin embargo, como se ha visto mediante medidas electroquímicas de corriente continua y alterna, esta película tiene un ligero carácter protector que aumenta con el tiempo de ensayo, ya que da lugar a una disminución de la densidad de corriente catódica en las curvas de polarización lineal y también da lugar a la aparición de una cola de difusión en la zona de bajas frecuencias en las medidas de impedancia [238].

Cuando se modifica al material superficialmente con sales lantánidas se observa que el espesor de la película de corrosión disminuye, especialmente en el caso del tratamiento por electrolisis, llegando a reducirse el espesor de la película en un 50%.

La figura 82 muestra los espesores de la película de corrosión para todos los materiales estudiados después de 28 días en 3,5% NaCl medidos a partir de las



secciones transversales correspondientes. Se observa que la adición de refuerzo favorece un mayor espesor de los productos de corrosión en los materiales A360/SiC/10-20p con respecto al material A361. Por tanto, estos resultados confirman que la mayor ganancia de masa observada para el material A361 se debe a una mayor superficie de aluminio expuesta al medio agresivo y no a un mayor grado de deterioro con respecto a los materiales A360, en los cuales la presencia del refuerzo interrumpe la continuidad de la película de alúmina protectora y permite un mayor crecimiento de la película de productos de corrosión.

En los materiales con matriz A380 el efecto de la adición de refuerzo es más patente, ya que el espesor de la película varía considerablemente pasando de 50 μm para el material A380/SiC/10p hasta las 70 μm del material A380/SiC/20p. Este efecto negativo en la resistencia a la corrosión está asociado a un aumento del número de sitios donde se rompe la continuidad de la capa de alúmina protectora (intercaras matriz/refuerzo) y también a un aumento del número de fases secundarias ricas en Cu-Ni que precipitan en dichas interfaces [41].

En cualquier caso, sigue siendo más influyente el efecto de la composición de la matriz que el de la proporción de refuerzo, ya que en los materiales A380 el espesor de la película de productos de corrosión llega a ser más del doble que el encontrado para los materiales A360.

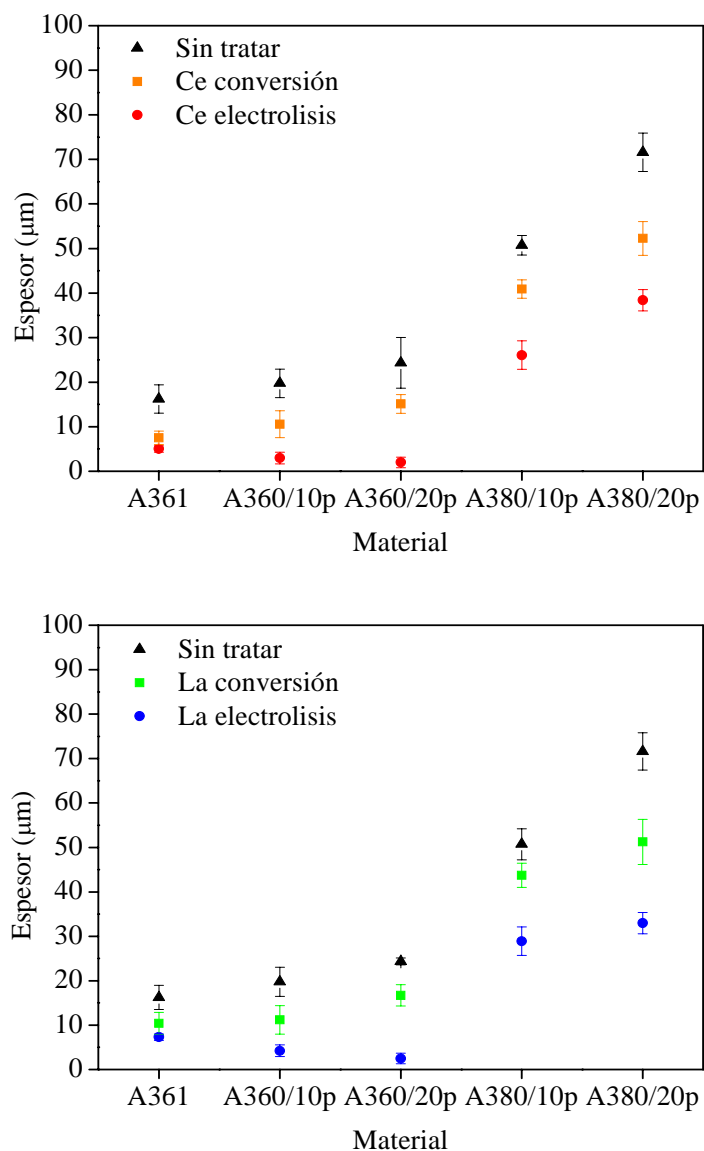


Fig. 82 – Espesor de la película de corrosión para los materiales ensayados en 3,5% NaCl.

Cuando los materiales estudiados se modifican con Ce y La (figura 78a-b) se consigue disminuir el espesor de la capa, obteniéndose los mejores resultados cuando el recubrimiento se obtiene por electrolisis y especialmente con Ce. De este modo, para los materiales tratados por conversión con Ce y La el espesor de la película disminuye en torno a las 10 μm para los materiales con matriz A360 y alrededor de las 20 μm para los de matriz A380, aunque estos siguen dando espesores superiores a



los de los materiales con matriz A360 sin modificar. Mientras que en los materiales modificados por electrolisis el espesor de la película de productos de corrosión se reduce en más de un 50% para los materiales A380 y prácticamente no supera los 5 μm para los materiales A360.

- *Estudio del mecanismo de corrosión*

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) combinado con la microscopia de fuerza atómica (MFA) permite estudiar con más detalle el mecanismo de nucleación de picaduras y formación de productos de corrosión.

La figura 83 muestra un detalle de la aleación de referencia A361 después de un día de exposición en 3,5% NaCl y se observa que, a pesar de la ausencia de partículas de refuerzo, en este material se produce la nucleación de picaduras en la intercara matriz/Si debido a que el silicio eutéctico es ligeramente catódico con respecto a la matriz de aluminio [25,239]. También se ha comprobado que existe nucleación de picaduras en la intercara matriz/ β -AlFeSi debido al carácter noble de este compuesto intermetálico con respecto a la matriz de aluminio [202].

Se observa además que la picadura es hemisférica en lugar de ser cristalográfica, lo que indica una elevada velocidad de disolución de la matriz adyacente a las intercaras activas [81,240].

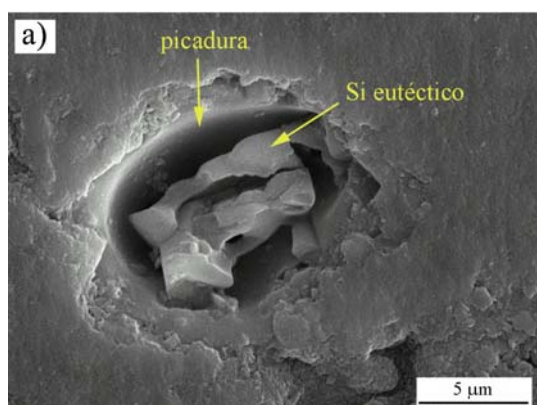


Fig. 83 – Ataque localizado por picadura en la aleación A361 después de 1 día en 3,5% NaCl.

En los materiales compuestos A360 y A380 también se produce ataque localizado por picadura según se deduce a partir de las imágenes topográficas obtenidas por MFA (Figura 84). Concretamente, se observa que para los materiales con matriz A360 la nucleación de las picaduras se produce preferentemente en las intercaras matriz/refuerzo en lugar de producirse en la intercara matriz/AlFeSiMn, mientras que en los materiales A380 además de en la intercara matriz/refuerzo también aparecen picaduras en la intercara matriz/compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni [241-243]. Según algunos autores la presencia de Si y Mn en el compuesto intermetálico AlFeSiMn evita que exista un par galvánico apreciable como cabría esperar de la presencia de Fe, lo que justificaría la ausencia de picaduras en la intercara matriz/AlFeSiMn [25,209].

En los resultados encontrados en la bibliografía existen divergencias sobre el carácter catódico de las partículas de SiC con respecto a la matriz de aluminio. De este modo, algunos estudios muestran un aumento significativo de la velocidad de corrosión al aumentar la proporción de refuerzo, señalando la existencia de corrosión galvánica asociada al par Al/SiC [244]. Mientras que, en este trabajo y en la mayoría de casos consultados, se observa que la adición de refuerzo no modifica la velocidad de corrosión del material ni tampoco la susceptibilidad a la nucleación de picaduras, al no encontrarse variaciones significativas de la densidad de corriente ni

del potencial de picadura. Aunque, si que se ha observado un aumento de la nucleación y crecimiento de picaduras que son más numerosas, de menor diámetro y más profundas que las encontradas para el material sin reforzar [245,246].

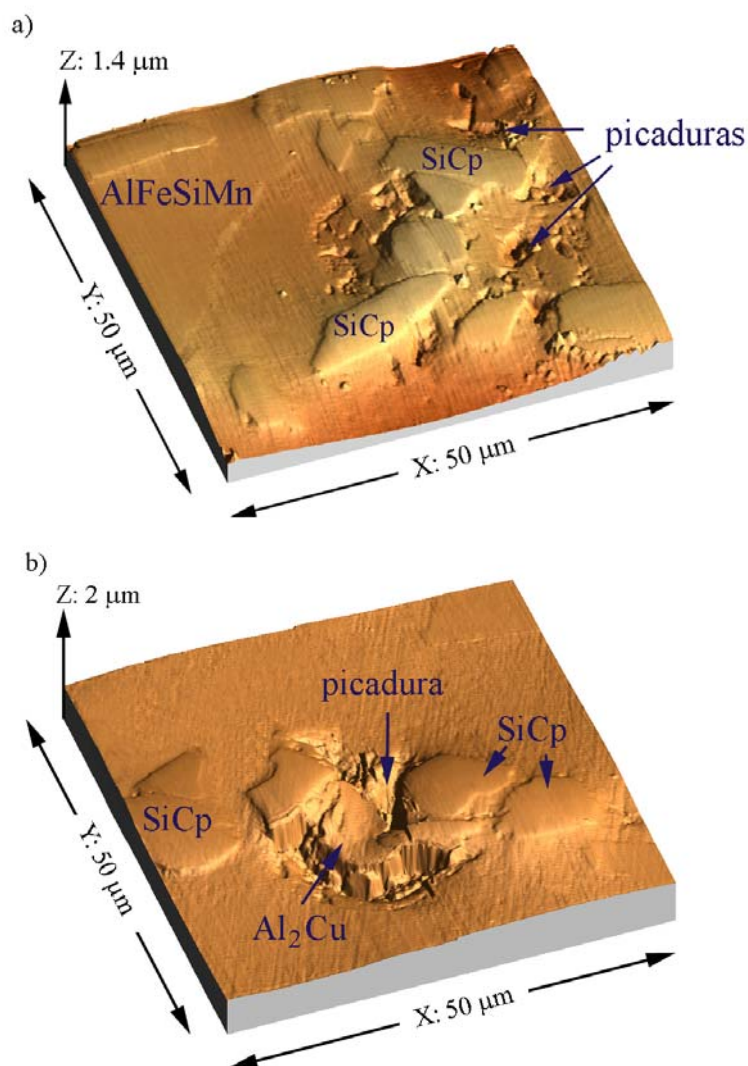


Fig. 84 – Imágenes topográficas después de 1 día de inmersión en 3,5% NaCl a) A360/SiC/10p y b) A380/SiC/10p.

Es posible, que los distintos resultados encontrados hasta el momento tengan su origen en el distinto grado de pureza y estructura cristalina del carburo de silicio introducido como refuerzo, que afectarían a la resistividad eléctrica del SiC y por tanto a su carácter catódico [247,248]. En cualquier caso, la introducción del

refuerzo siempre favorece una mayor degradación del material; hecho que no se puede deducir exclusivamente a partir de las medidas electroquímicas siendo necesarios estudios complementarios de caracterización superficial [249].

En los materiales A380 la presencia de compuestos intermetálicos con Cu y Ni acelera la degradación en medio clorurado, ya que se observa un ataque localizado por picadura en las intercaras matriz/SiCp y matriz/compuestos intermetálicos Cu-Ni (Figura 84b). Este mayor grado de deterioro con respecto a los materiales A360 se debe al par galvánico Al/Cu-Ni que algunos autores han estimado que oscila entorno a los 300 mV [142].

A mayores tiempos de inmersión (7 días) todos los materiales ensayados muestran la nucleación y crecimiento de una película de productos de corrosión, que para aleaciones y materiales compuestos de aluminio en medios clorurados suele ser bayerita, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, caracterizada por un crecimiento columnar y que con el tiempo puede llegar a cubrir por completo la superficie del material (Figura 85a-b) [152]. También se observa que esta película suele estar agrietada como consecuencia de la etapa de secado, de tal modo que el carácter protector que pueda tener esta película siempre será inferior al que presenta la capa de alúmina original.

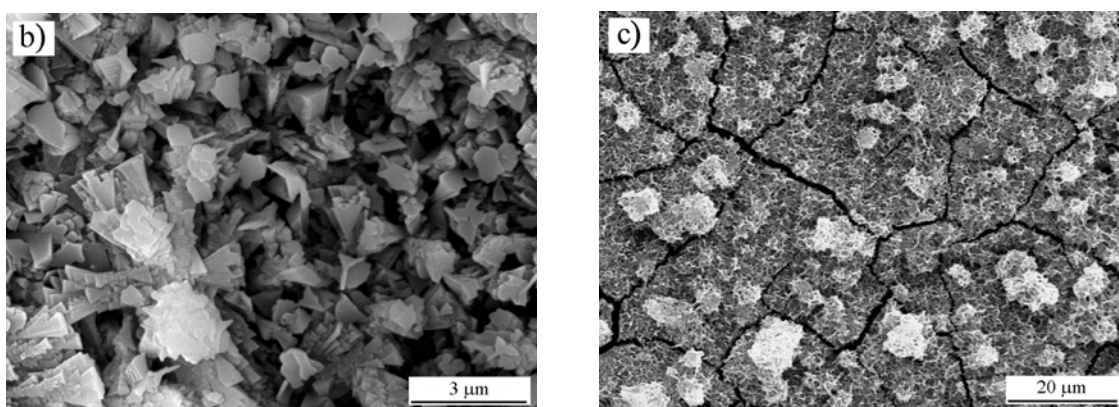


Fig. 85 – Detalles del crecimiento de los productos de corrosión en medio marino.
a) 7 días; b) 28 días.

En cuanto a los materiales modificados por conversión y electrolisis con sales lantánidas las figuras 86 y 87 muestran una mejora en la resistencia a la corrosión por picadura y un retraso en el crecimiento de la película de productos de corrosión.

En la figura 86 se observan las imágenes topográficas obtenidas con MFA para el material A360/SiC/10p modificado por conversión y por electrolisis después de un día en 3,5% NaCl.

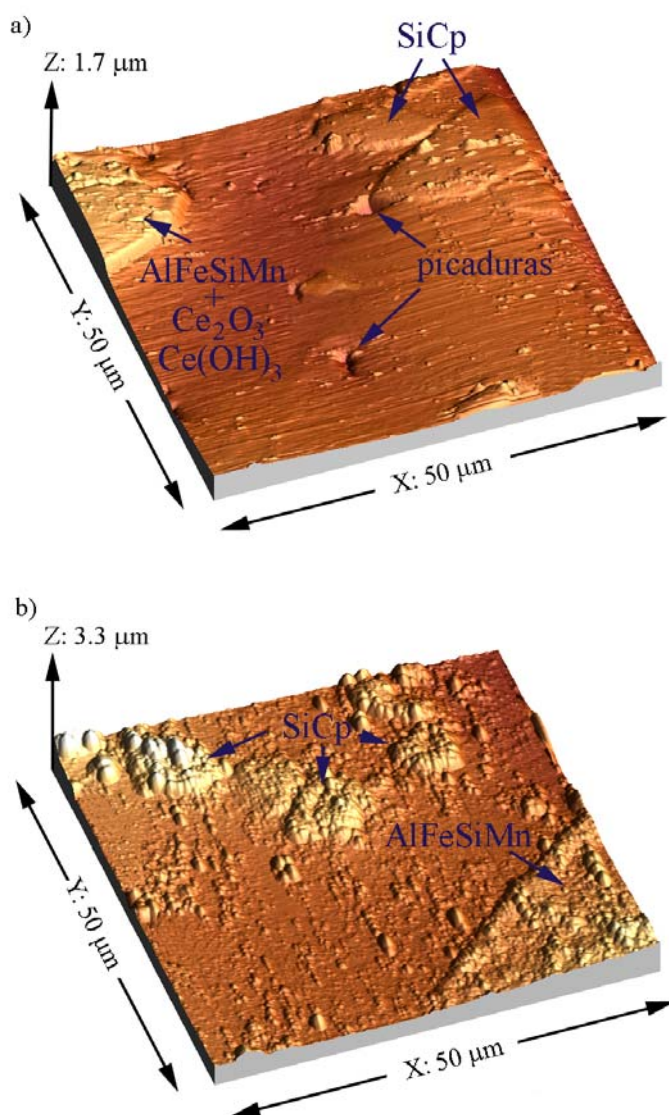


Fig. 86 – Imágenes topográficas para el material A360/SiC/10p después de 1 día de inmersión en 3,5% NaCl a) Ce conversión y b) Ce electrolisis.



Gracias a esta técnica es posible observar en el material tratado por conversión la existencia de pequeñas picaduras en las intercaras matriz/SiCp y también la presencia del recubrimiento protector de Ce sobre el compuesto intermetálico AlFeSiMn, el cual no presenta disolución de la matriz en su intercara. Por tanto, si se compara el número y tamaño de las picaduras con las observadas en la figura 80a, se deduce que el tratamiento por conversión mejorara la resistencia al ataque localizado. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos mediante medidas electroquímicas de corriente continua, donde se había visto que para los materiales modificados por conversión seguía produciéndose el ataque localizado por picadura al encontrarse el potencial de picadura muy próximo al de corrosión, aunque a una menor velocidad de corrosión debido a una menor densidad de corriente catódica como consecuencia del bloqueo de los compuestos intermetálicos (catódicos frente a la matriz de Al) por parte de los productos de Ce y La.

Por otra parte, en la figura 86b se observa que para el material A360/SiC/10p modificado por electrolisis después de un día de inmersión en 3,5% NaCl no se produce ataque localizado por picadura permaneciendo el recubrimiento protector sobre las partículas de refuerzo y sobre los compuestos intermetálicos debido a su buena adherencia [144]. Estos resultados también están de acuerdo con los resultados obtenidos previamente. Así por ejemplo, la diferencia encontrada entre el potencial de corrosión y el de picadura en las curvas de polarización confirma la ausencia de picaduras en las intercaras activas de estos materiales cuando se modifican por electrolisis.

Analizando en detalle la superficie de los materiales modificados por conversión y electrolisis después de 28 días en 3,5% NaCl es posible observar que la mejora de la resistencia a la corrosión es significativa incluso para los materiales con matriz A380. Así por ejemplo, para el material A380/SiC/10p modificado por conversión con La

(Figura 87a) se observa que los compuestos intermetálicos como el AlFeSiMn son todavía visibles existiendo una película de productos de corrosión a su alrededor mucho más fina y compacta que la observada en los materiales sin tratamiento superficial (Figura 85b), mientras que el mismo material modificado por electrolisis con Ce presenta todavía zonas de recubrimiento inalteradas rodeadas de una película de productos de corrosión que solo es claramente visible para los materiales con Cu y Ni en su composición, debido a la acción del par galvánico Al/Cu-Ni.

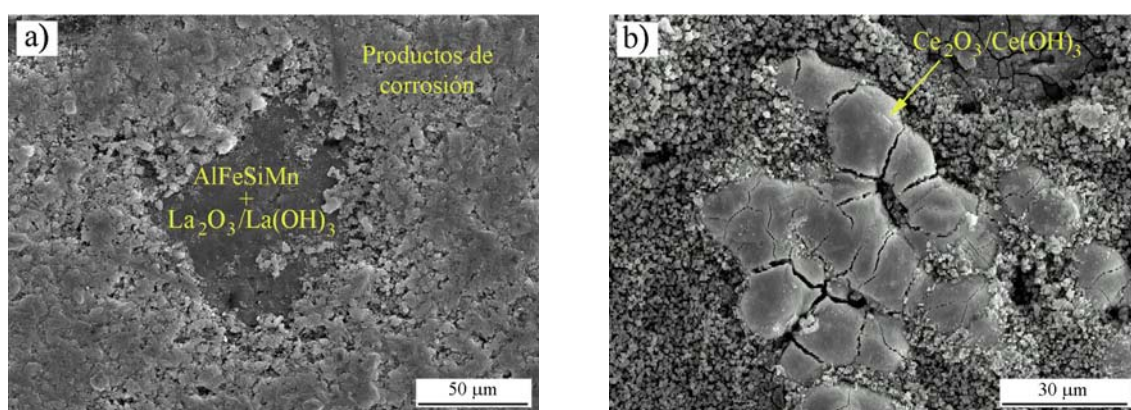


Fig. 87 – *Aspecto superficial del material A380/SiC/10p después de 28 días modificado por a) La conversión y b) Ce electrolisis.*

4.3.5. Caracterización de los productos de corrosión por DRX

El estudio mediante DRX de incidencia rasante (1°) permite determinar la naturaleza de la película de productos de corrosión que se genera en los materiales estudiados cuando se sumergen en 3,5% NaCl. De este modo, se observa en la figura 88 que independientemente del material y del tratamiento de modificación superficial aplicado el producto de corrosión principal es el óxido hidratado de aluminio $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bayerita), formado a partir de la hidratación de la capa protectora de alúmina al igual que ocurría en la corrosión en atmósfera de niebla salina.

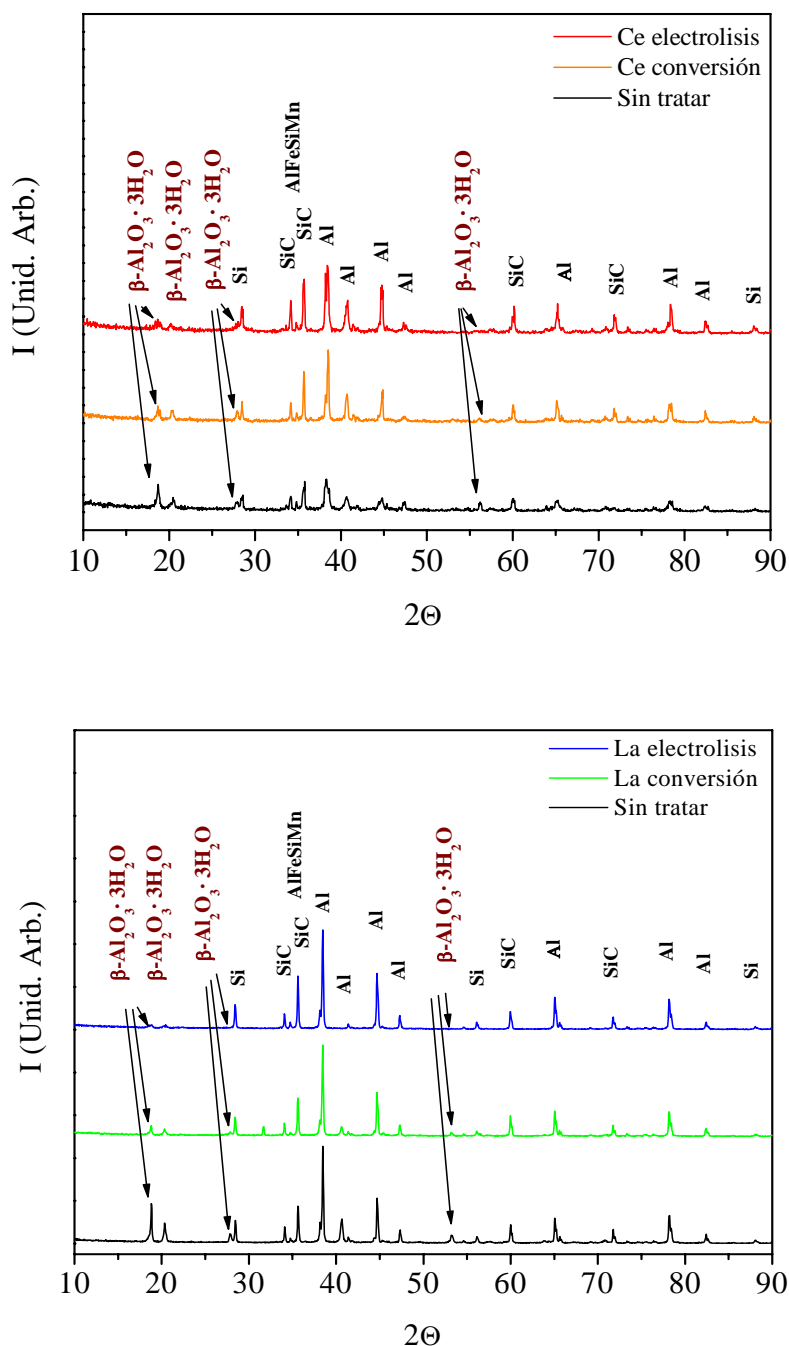


Fig. 88 – Difractogramas de RX bajo incidencia rasante (1°) para los materiales A360/SiC/20p y A380/SiC/20p después de 28 días en 3,5% NaCl.

Además de la bayerita en estos difractogramas también aparecen los picos de difracción del Al, Si y SiCp, característicos en este tipo de materiales, sin embargo, no se observan los picos de difracción correspondientes a los óxidos/hidróxidos de Ce



y La, ya que de acuerdo con algunos autores este tipo de depósitos obtenidos por precipitación a partir del catión en disolución suelen tener carácter amorfo [127,250].

En cuanto a la capacidad protectora de los distintos tratamientos se pone de manifiesto que la intensidad relativa de los picos de bayerita es menor cuando el material ha sido modificado superficialmente con Ce y La, especialmente cuando el tratamiento superficial ha sido realizado por electrodeposición. También se observa que generalmente los picos correspondientes a la matriz del material (Al, Si, SiCp) tienen mayor intensidad en los materiales modificados, lo que indica un menor grosor de la película de corrosión.

4.3.6. Conclusiones parciales

1. En medio marino simulado (3,5% en masa NaCl) los materiales estudiados sufren ataque localizado por picadura seguido de un proceso de corrosión generalizada que lleva asociado la formación de una película de productos de corrosión en forma de bayerita, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de carácter ligeramente protector.
2. La composición de la matriz influye de forma más significativa que la adición de refuerzo en la resistencia a la corrosión de estos materiales. Los materiales compuestos con matriz A380 presentan mayor ganancia de masa que los materiales compuestos de matriz A360 debido a la formación de pares galvánicos entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni. El material A361 presenta mayor ganancia en masa que los materiales A360 debido a una mayor superficie de matriz de aluminio expuesta al medio agresivo.



3. La presencia del refuerzo no afecta significativamente en la velocidad de corrosión, sin embargo, favorece la formación de un mayor número de picaduras, de menor diámetro y más profundas que en el material sin reforzar, debido a que las intercaras matriz/refuerzo rompen la continuidad de la capa de alúmina protectora. Además dificulta la formación de una película de óxido uniforme y protectora, facilitando su agrietamiento y desprendimiento, especialmente en los materiales con matriz A380 donde el crecimiento de los productos de corrosión se encuentra muy favorecido.
4. Mediante microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica se observa que la nucleación de picaduras tiene lugar de forma preferente en las intercaras matriz/ β -AlFeSi y matriz/Si eutéctico para el material A361, en las intercaras matriz/SiC para los materiales A3xx.x/SiCp y en las intercaras matriz/compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni para los materiales de matriz A380. También se ha observado que el crecimiento de la película de óxido de aluminio hidratado (bayerita) que con el tiempo tiende a presentar agrietamiento, facilitando el contacto del medio agresivo con el material desnudo.
5. La modificación superficial con sales lantánidas de Ce y La tanto por conversión como por electrolisis mejora la resistencia al ataque localizado por picadura y retrasa el crecimiento de la película de corrosión, debido al bloqueo de la reacción catódica por parte de los óxidos/hidróxidos del elemento lantánido. La presencia del refuerzo reduce ligeramente la capacidad protectora de los tratamientos, mientras que la presencia del par galvánico Al/Cu-Ni lo hace de forma más significativa. Los mejores resultados se obtienen cuando se recubren electrolíticamente con Ce y La debido a una mayor cantidad de recubrimiento sobre la superficie con respecto a los tratamientos de conversión.



6. Los resultados obtenidos muestran una buena correlación entre los ensayos gravimétricos, las medidas electroquímicas y la caracterización superficial. De este modo, la mejora en la resistencia a la corrosión localizada y generalizada, observada mediante los ensayos gravimétricos y las diversas técnicas de caracterización, se encuentra directamente relacionada con la disminución de la densidad de corriente catódica y el aumento de la diferencia $E_{pic}-E_{corr}$ observado mediante las medidas electroquímicas de corriente continua. Del mismo modo, se observa mediante medidas de corriente alterna un aumento de la resistencia de transferencia de carga y una disminución de la capacidad de la doble capa electroquímica, especialmente cuando el tratamiento se lleva a cabo por electrolisis. Por otra parte, se observa la aparición de una cola de difusión para tiempos de inmersión prolongados justificando el carácter ligeramente protector de los productos de corrosión.



4.4. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

4.4.1. Ensayos gravimétricos

- Influencia de la temperatura

La figura 89 muestra la variación de la ganancia de masa en función del tiempo y temperatura de oxidación para todos los materiales ensayados. Se observa que independientemente de la temperatura, 350, 425 y 500°C, todos los materiales experimentan un aumento de masa con el tiempo debido a la formación de una capa de productos de oxidación sobre la superficie metálica.

También se aprecia que un aumento de la temperatura de trabajo da lugar a una mayor ganancia de masa, de forma que a 500°C el valor obtenido es del orden de 3 a 4 veces superior que el observado para temperaturas inferiores a 425°C, donde la ganancia en masa no supera los 0,05 mg/cm² después de 28 días de ensayo.

De acuerdo con estos resultados, los materiales ensayados a elevadas temperaturas experimentan un fenómeno de oxidación, caracterizado por la formación de óxidos termodinámicamente estables y que dan lugar a un aumento de la ganancia en masa, tanto más favorecido cuanto mayor sea la temperatura de la atmósfera oxidante [185].

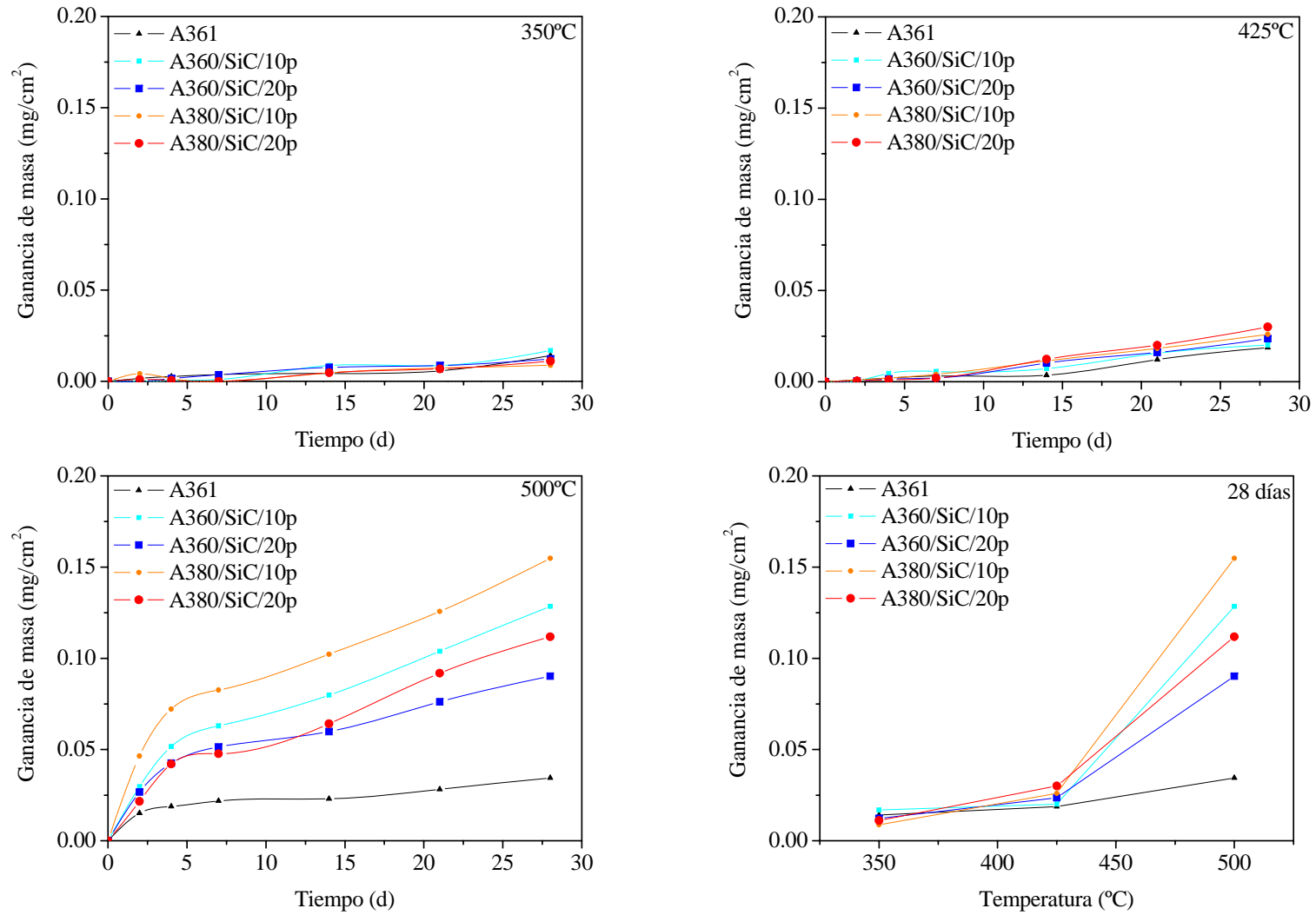


Fig. 89 - Variación de la ganancia de masa en función del tiempo y temperatura de oxidación para los materiales objeto de estudio.



Al comparar el trazado de las diferentes curvas obtenidas en función del tiempo se deduce que el efecto de la composición del material y de la proporción de refuerzo únicamente se hace notar a 500°C, observándose un nivel de oxidación inferior para el material de referencia A361 con respecto los materiales compuestos, donde la presencia de partículas de SiC interrumpe la continuidad de la capa protectora de Al_2O_3 favoreciendo la formación de intercaras activas con la matriz y, por tanto, la nucleación y crecimiento de productos de oxidación. No obstante, también se observa que, un aumento de la proporción de refuerzo de un 10 a un 20% disminuye la ganancia de masa en aproximadamente 0.040 mg/cm^2 para los materiales A360 y A380, lo que posiblemente se deba a una menor superficie de aluminio expuesta a la atmósfera oxidante [57].

Por lo que respecta al efecto de la composición de la matriz, los materiales A380/SiC/10p y A380/SiC/20p presentan mayor ganancia en masa que los materiales con matriz A360 con 10 y 20% de partículas. Este comportamiento se debe a un mayor número de intercaras activas en los materiales A380 como consecuencia de una mayor precipitación de compuestos intermetálicos que aumentan los sitios de nucleación de los productos de oxidación [56].

A diferencia del comportamiento de estos materiales tanto en atmósfera de niebla salina como en medio marino simulado, en este tipo de ensayos a elevada temperatura no es posible hablar de par galvánico entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en cobre y níquel, ya que el proceso de oxidación ocurre en ausencia de electrolito y depende fundamentalmente de la conductividad electrónica e iónica de la película de óxido que se forma sobre la superficie [251].

Por tanto, a partir de los ensayos gravimétricos realizados se deduce que la naturaleza del material prácticamente no influye cuando la temperatura varía entre



350 y 425°C, mientras que a 500°C tanto el refuerzo como la composición del material afectan al grado de oxidación, ya que, el mayor número de intercaras matriz/SiC y matriz/compuestos intermetálicos proporciona mayores sitios de nucleación y crecimiento de productos de oxidación. En todo caso los materiales ensayados presentan un buen comportamiento a la oxidación a temperaturas inferiores a 425°C.

- Influencia del tratamiento de modificación superficial

La figura 90 muestra la ganancia de masa después de 28 días a 350, 425 y 500°C para cada material en función del tratamiento de modificación superficial. Al igual que en los materiales sin tratar se observa que a medida que aumenta la temperatura de ensayo se produce una mayor ganancia de masa y que no existen diferencias significativas entre los distintos materiales cuando operan a temperaturas comprendidas entre 325 y 450°C.

A 500°C se observa que en el grado de oxidación influyen la proporción de refuerzo, la composición del material y el tipo de tratamiento y elemento lantánido utilizado; de forma que, en todos los casos la mayor ganancia de masa se obtiene para el material A380/SiC/10p, que presenta el mayor número de intercaras activas y una superficie de aluminio expuesta a la atmósfera oxidante mayor que la del material A380/SiC/20p. Por tanto, independientemente del tipo de tratamiento aplicado, se deduce que un aumento de la proporción de refuerzo y de la concentración de Cu y Ni en las aleaciones de aluminio A3xx.x disminuye su resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas.

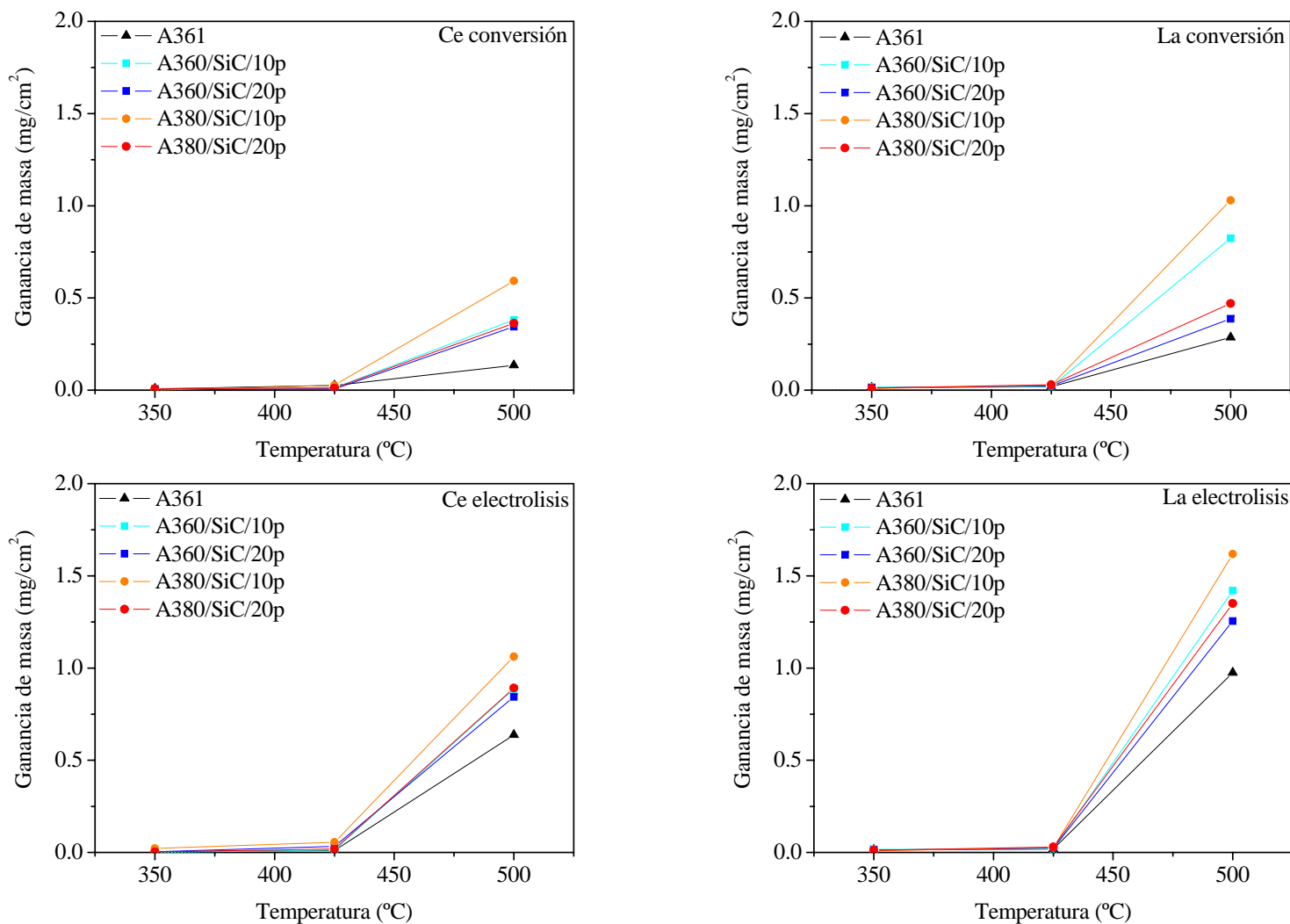


Fig. 90 - Ganancia de masa después de 28 días en función de la temperatura de oxidación para los materiales modificados superficialmente con sales lantánidas de Ce y La.





Al comparar estos datos con los obtenidos para los materiales sin tratar (Figura 89) se observa que la ganancia de masa para temperaturas comprendidas entre 350 y 425°C prácticamente no varía. Sin embargo a 500°C, cuando los materiales se modifican superficialmente con Ce y La, especialmente por electrolisis, se produce un aumento de masa, el cual puede estar asociado a un menor espesor de la capa de alúmina protectora, ya que, de acuerdo con Bethencourt et al. [133], durante los tratamientos con sales lantánidas se inhibe el crecimiento de la película pasiva. También se observan diferencias significativas cuando se comparan los tratamientos de Ce con los del La, ya que tanto para el tratamiento de conversión como para el de electrolisis el menor grado de oxidación se consigue cuando se trabaja con cerio, probablemente debido a una mayor cantidad de recubrimiento que bloquea las intercaras activas de la superficie del material.

La variación de la ganancia de masa para cada material en función del tratamiento de modificación superficial con el tiempo de ensayo para una temperatura de 500°C se muestra en la figura 91, los datos obtenidos a otras temperaturas no muestran diferencias significativas y no se muestran. Inicialmente en todos los casos se produce un aumento de masa asociado a la oxidación del Mg, ya que es sabido que, en aleaciones de aluminio que contienen Mg, este elemento se oxida en primer lugar debido a su elevada afinidad por el oxígeno [252].

En los materiales tratados superficialmente por conversión y electrolisis este aumento de masa inicial es más acusado, lo cual podría deberse al crecimiento en espesor de la película protectora de Al_2O_3 además de la formación de óxidos de Mg. También es interesante destacar una ligera pérdida de masa entre los 4 y 7 días de ensayo para estos materiales y que podría deberse según Neumann a la deshidratación de los hidróxidos de Ce y La para dar lugar a los óxidos correspondientes [253]. En cualquier caso, para tiempos superiores a 7 días, todos los



materiales tienden a estabilizar el aumento de masa, debido posiblemente a la dificultad que encuentran los iones y electrones para difundir a través de la capa de productos de oxidación formada.

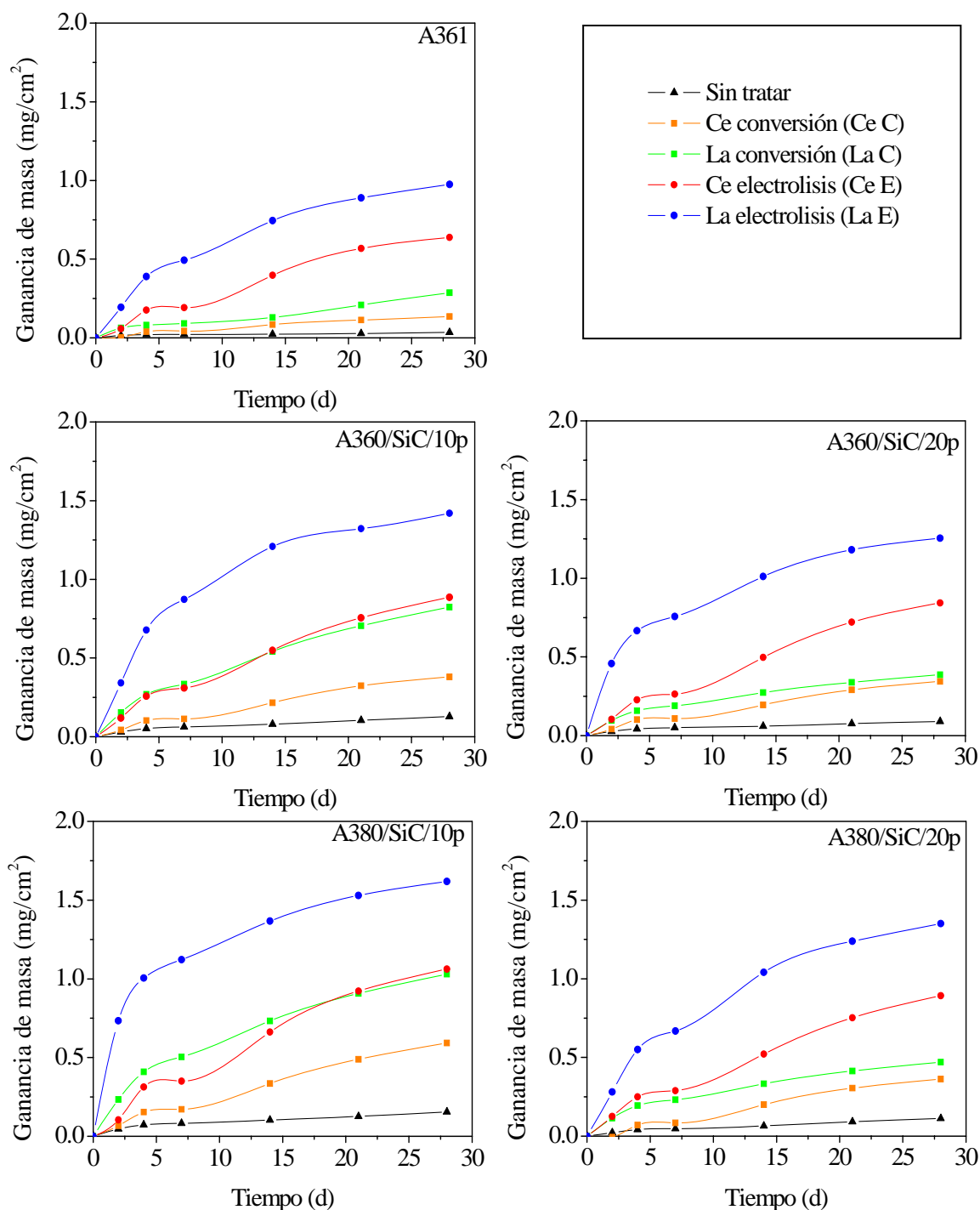


Fig. 91 – Curvas de ganancia de masa a 500°C para cada material en función del tiempo y tratamiento de modificación superficial.



En la aleación A361 se aprecia que el mayor grado de oxidación se produce cuando se trata por electrolisis con La, siendo la ganancia de masa de 1 mg/cm^2 después de 28 días de ensayo, mientras que con el tratamiento por conversión con Ce la ganancia de masa es inferior situándose ligeramente por encima de la del material original ($y_{\text{Ce C}} = 0,135 \text{ mg/cm}^2$).

En los materiales A360/SiC/10p y A360/SiC/20p tratados superficialmente con Ce y La el comportamiento es similar al de la aleación A361, aunque la presencia del refuerzo favorece una mayor oxidación al introducir intercaras activas por toda la superficie, siendo de nuevo el tratamiento por electrolisis con La el que da lugar a una mayor ganancia en masa, $y_{\text{La E}} = 1,42\text{-}1,25 \text{ mg/cm}^2$, y el tratamiento por conversión con Ce el que menor; $y_{\text{Ce C}} = 0,38\text{-}0,35 \text{ mg/cm}^2$.

En los materiales con matriz A380 con 10 y 20% de refuerzo la presencia de SiC unida a una mayor cantidad de compuestos intermetálicos, cuya nucleación se encuentra favorecida por la presencia de estas partículas, da lugar a una aceleración del proceso y, por tanto, mayores valores de ganancia de masa que en el resto de materiales; $y_{\text{La E}} = 1,62\text{-}1,35 \text{ mg/cm}^2$, $y_{\text{Ce C}} = 0,59\text{-}0,36 \text{ mg/cm}^2$.

Normalmente los procesos de corrosión a elevada temperatura se ajustan a una cinética de tipo logarítmico o parabólico, ya que el aumento del espesor de la película de productos de oxidación supone un impedimento al tránsito de electrones y/o iones limitando así su crecimiento.

Con el estudio de las curvas obtenidas en los ensayos gravimétricos (Figura 91) se deduce que la ley cinética que mejor se ajusta a la variación de ganancia de masa es de tipo logarítmico: " $y=k \cdot \ln t$ ", donde " y " es la ganancia de masa, " k " la constante cinética o velocidad de oxidación y " t " el tiempo de exposición (Tabla 19).



Tabla 19. Leyes cinéticas experimentales obtenidas a partir de los ensayos gravimétricos a 500°C.

	Material	k (mg/cm ² d)	R ²
Sin tratar	A361	0,0088	0,930
	A360/SiC/10p	0,0349	0,945
	A360/SiC/20p	0,0259	0,961
	A380/SiC/10p	0,0436	0,965
	A380/SiC/20p	0,0301	0,969
Ce C	A361	0,0310	0,962
	A360/SiC/10p	0,1006	0,963
	A360/SiC/20p	0,0914	0,974
	A380/SiC/10p	0,1548	0,978
	A380/SiC/20p	0,0944	0,979
La C	A361	0,0584	0,953
	A360/SiC/10p	0,2223	0,967
	A360/SiC/20p	0,1103	0,985
	A380/SiC/10p	0,2934	0,988
	A380/SiC/20p	0,1343	0,985
Ce E	A361	0,1745	0,986
	A360/SiC/10p	0,2309	0,991
	A360/SiC/20p	0,2254	0,985
	A380/SiC/10p	0,2892	0,979
	A380/SiC/20p	0,2377	0,984
La E	A361	0,2851	0,993
	A360/SiC/10p	0,4421	0,994
	A360/SiC/20p	0,3924	0,991
	A380/SiC/10p	0,5292	0,989
	A380/SiC/20p	0,3960	0,992



Otras leyes habituales en procesos de oxidación como las de tipo lineal y asintótico son muy poco frecuentes en el comportamiento a oxidación a elevadas temperaturas, ya que se necesita que la velocidad de crecimiento en espesor de la película de óxido sea constante, para lo cual tendrían que eliminarse los productos de oxidación de la superficie de forma inmediata al pasar a líquido o gas ($\downarrow P_{\text{fusión}}$; $\downarrow P_{\text{vaporización}}$), o en el caso de una cinética de tipo asintótica la película formada debería tener muy baja o nula conductividad electrónica y/o iónica, de tal modo que a partir de cierto espesor la capa no debería seguir creciendo, consiguiéndose así un control casi completo del fenómeno de oxidación.

Comparando las constantes cinéticas en los materiales sin tratar se observa que para los materiales compuestos con matriz A360 la constante cinética aumenta aproximadamente en un 350% al introducir refuerzo con respecto al material A361, mientras que en los materiales A380 el efecto del refuerzo unido al de la adición de Cu y Ni produce un aumento de la velocidad de oxidación en un 425%.

En los materiales modificados por conversión con cerio y lantano la constante cinética aumenta en un factor de 350-600%, respectivamente, con respecto a los materiales sin tratar, mientras que en los materiales modificados por electrolisis el aumento de la constante cinética es más significativo, aumentando en un factor de 600 y 700% para el Ce y el La respectivamente.

Por tanto, los resultados obtenidos hasta el momento a partir de los ensayos gravimétricos muestran un aumento de la constante cinética cuando se adiciona tanto SiC y Cu-Ni a estos materiales como cuando se modifican superficialmente con Ce y La, especialmente por electrolisis. En cualquier caso, se trata de constantes cinéticas relativamente bajas, propias de películas de oxidación protectoras, siendo necesarios estudios complementarios de caracterización superficial para poder



analizar realmente el grado de deterioro de estos materiales en condiciones de atmósferas oxidantes a elevadas temperaturas [254].

4.4.2. Ensayo de microdureza Vickers

Durante los últimos años se ha producido un gran aumento en el número de aplicaciones de los materiales compuestos debido a las excelentes propiedades mecánicas que presentan con respecto a las aleaciones sin reforzar. Sin embargo, estas propiedades pueden verse mermadas si la temperatura de trabajo es elevada, por este motivo en la figura 92 se recogen los valores de microdureza Vickers para los materiales estudiados antes y después de someterlos al ensayo de oxidación a diferentes temperaturas durante 28 días.

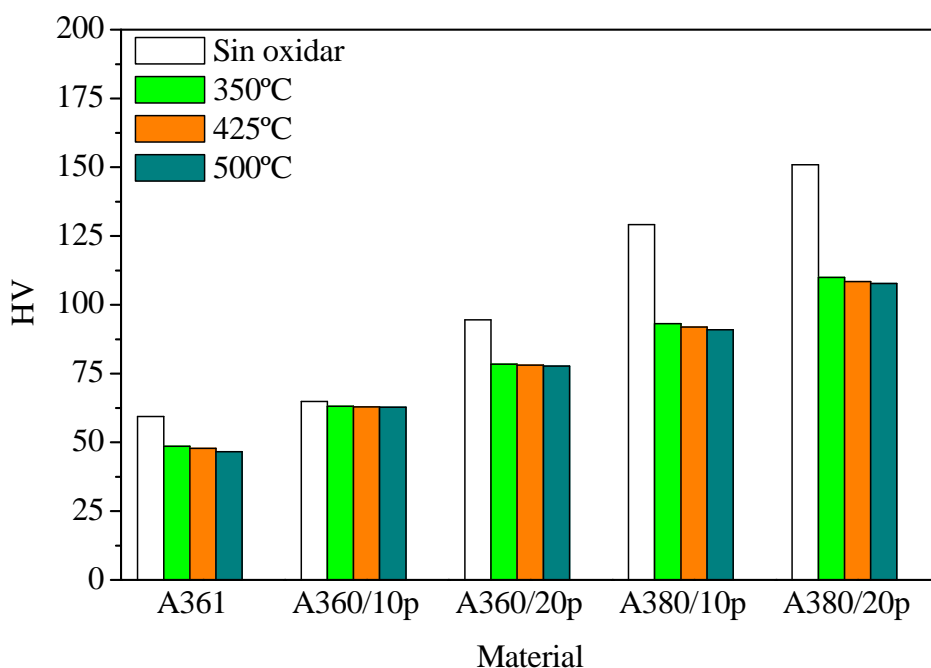


Fig. 92 – Microdureza Vickers para todos los materiales antes y después de 28 días de oxidación entre 350 y 500°C.

Se observa que tanto la adición de refuerzo como la de Cu y Ni mejoran significativamente la dureza de las aleaciones A3xx.x, siendo el material



A380/SiC/20p el que presenta el mayor valor de microdureza Vickers, ya que, por una parte, la presencia del refuerzo reduce el tamaño de grano e impide el movimiento de dislocaciones, mientras que por otra, la adición de Cu y Ni a la composición de estos materiales favorece el endurecimiento por precipitación al formarse compuestos intermetálicos ricos en estos elementos.

En el análisis de la variación de la microdureza con la temperatura del ensayo de oxidación se observan resultados similares a los encontrados por Khanna [56], ya que se produce una ligera disminución de las propiedades mecánicas en este tipo de materiales cuando se someten a temperaturas comprendidas entre 350 y 500°C. Según estudios previos, esta variación de la microdureza Vickers se produce principalmente durante los primeros días de ensayo permaneciendo prácticamente inalterada durante el resto del tiempo debido a fenómenos de crecimiento de grano y de engrosamiento de compuestos intermetálicos, especialmente en los materiales compuestos de matriz A380, en los que se observa una mayor disminución de la dureza superficial con respecto a los materiales compuestos de matriz A360, aunque siguen manteniendo una mayor dureza [57].

La figura 93 muestra la variación de la microdureza Vickers de los materiales modificados por conversión y electrolisis con Ce y La con respecto a los materiales originales después de 28 días a 500°C. En datos no recogidos en el presente trabajo se ha observado que la microdureza superficial prácticamente no varía después de los tratamientos de modificación superficial, sin embargo, se observa que después del ensayo de oxidación a 500°C la microdureza aumenta para los materiales tratados por conversión y por electrolisis, especialmente en estos últimos, no existiendo diferencias significativas entre el empleo de Ce y La. Este fenómeno puede deberse a la formación de una película de productos de oxidación de diferente naturaleza que



la capa de alúmina original, siendo necesarios estudios complementarios de caracterización superficial mediante técnicas como MEB, DRX, EDS y XPS.

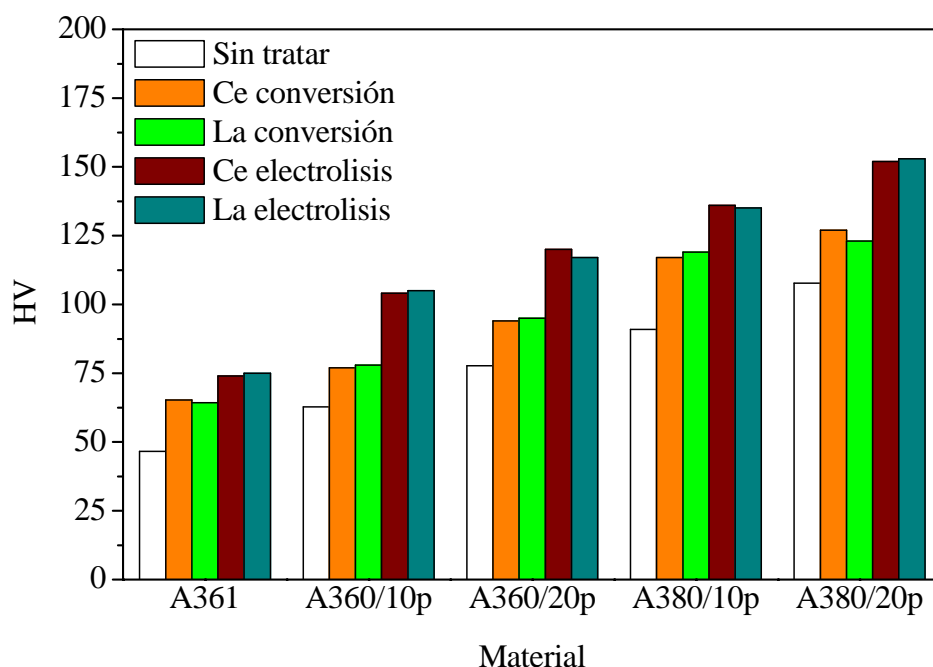


Fig. 93 – Microdureza Vickers para todos los materiales en función del tratamiento de modificación superficial después de 28 días a 500°C.

Por tanto, estos resultados suponen una garantía para la utilización de estos materiales en aplicaciones a elevadas temperaturas, ya que la presencia de partículas de refuerzo dificulta tanto el crecimiento de grano como la fluencia de la matriz a elevadas temperaturas manteniéndose las características mecánicas de estos materiales.

4.4.3. Caracterización de los productos de oxidación

- *Material de referencia A361*

La figura 94 muestra las imágenes BSE del material A361 en función del tratamiento de modificación superficial después de 28 días a 500°C en una atmósfera oxidante (para 350 y 425°C no se observó un deterioro significativo).

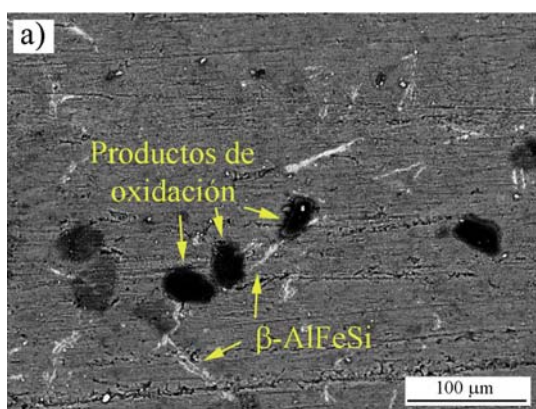
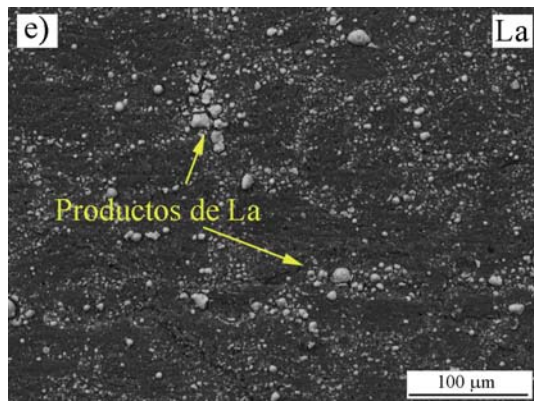
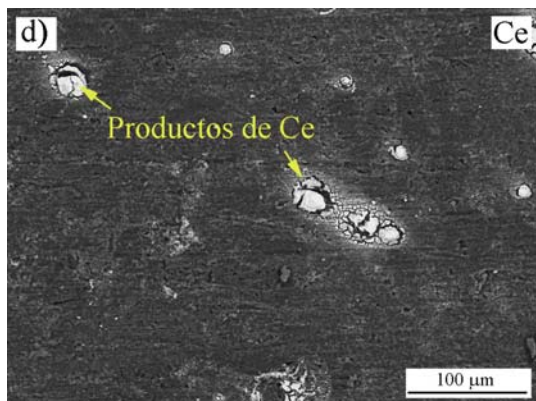
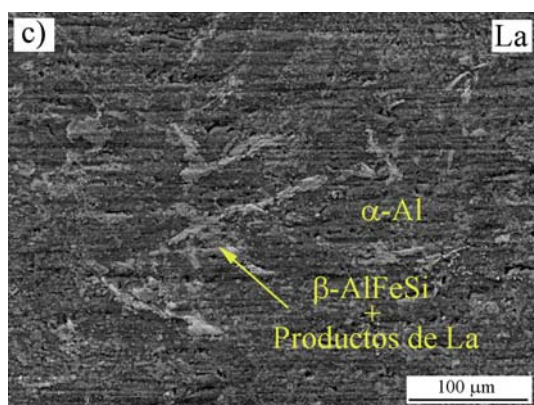
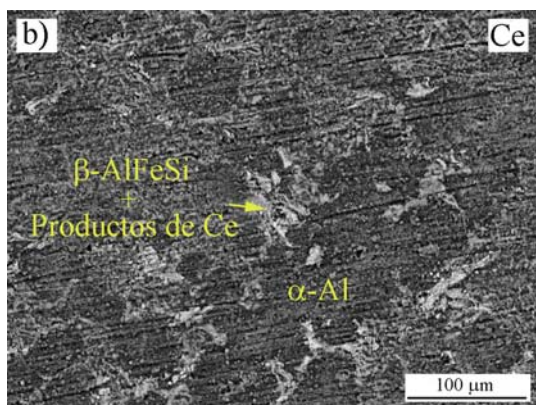


Fig. 94 – Material A361 después de 28 días a 500°C: a) sin tratar, b,c) modificado por conversión con Ce y La; d,e) modificado por electrolisis con Ce y La.





El material sin tratar muestra signos de oxidación en forma de núcleos de óxido aislados y situados preferentemente cerca de las agujas de β -AlFeSi, y que probablemente sean de óxido de Mg, observándose las líneas de desgaste señalando un nivel bajo de oxidación.

Las micrografías del material A361 modificado por conversión con Ce y La muestran un aspecto muy similar entre sí (Figura 94b-c); distinguiéndose los constituyentes básicos de la aleación, dendritas α -Al, eutéctico Al-Si y agujas del compuesto intermetálico β -AlFeSi, debido posiblemente a un pequeño espesor de la capa de alúmina, no observándose los núcleos de óxido que aparecerían en el material sin tratar. De forma análoga en los materiales modificados por electrolisis tampoco se observan signos de oxidación a simple vista, estando el recubrimiento principalmente sobre los espacios interdendríticos (Figura 94d-e).

Por tanto, estas imágenes sugieren una mayor resistencia a la oxidación de la aleación A361 cuando se modifica superficialmente tanto por conversión como por electrolisis, aunque esto se encuentra en contradicción con lo observado previamente mediante ensayos gravimétricos, en los que el grado de oxidación y por tanto la ganancia de masa era mayor para los materiales tratados superficialmente. A este respecto, se realizaron estudios de la sección transversal del material A361 en función del tratamiento para analizar el proceso de oxidación que tiene lugar en cada caso (Figuras 95, 96 y 97).

En la figura 95 se observa que para el material A361 después de 28 días a 500°C en una atmósfera oxidante, se produce la oxidación preferencial del Mg en las intercaras matriz/ β -AlFeSi, progresando la oxidación de forma heterogénea o localizada hacia el interior del material en forma de óxido de Mg, tal y como se deduce del mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O. Estos resultados coinciden con los

observados por otros autores [255], los cuales defienden que la presencia de Mg juega un papel crucial en la oxidación del aluminio, ya que, independientemente de la concentración en este elemento se oxida en primer lugar debido a su elevado coeficiente de difusión y a la mayor estabilidad termodinámica del óxido de Mg con respecto al óxido de aluminio [256].

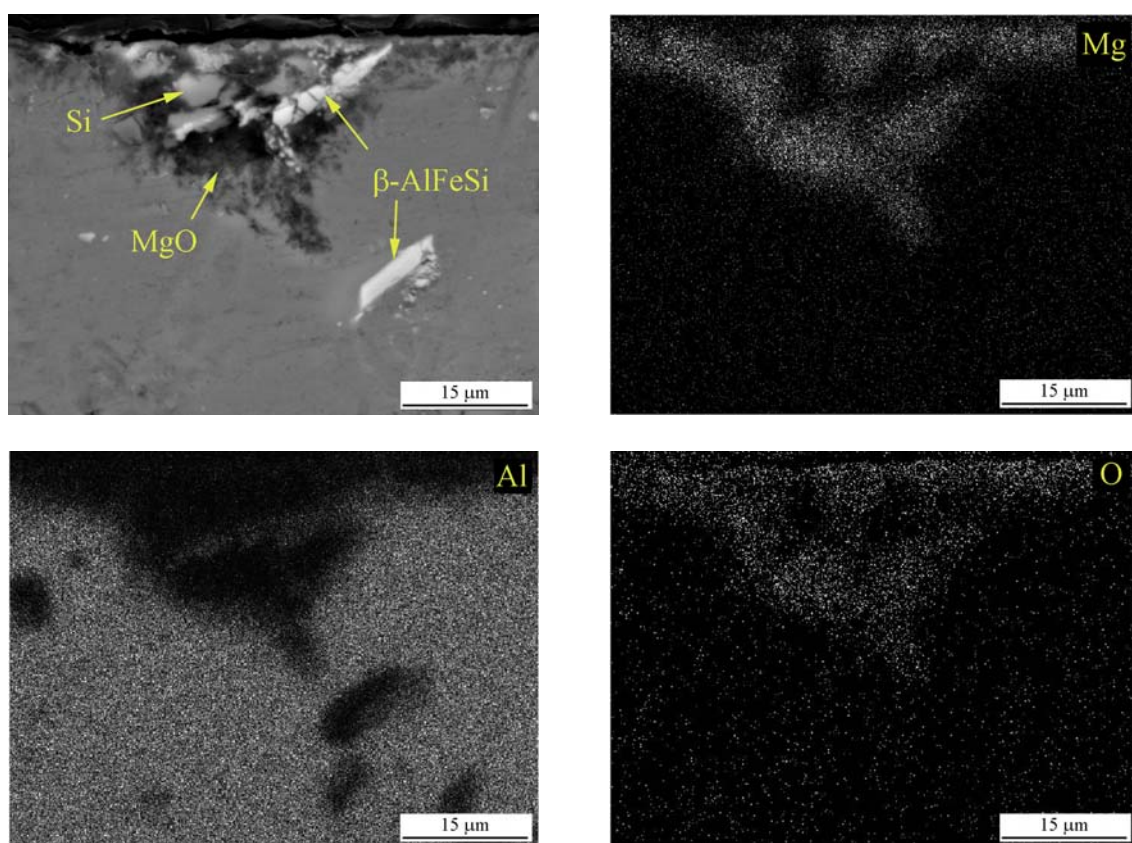


Fig. 95 – Imagen BSE de la sección transversal del material A361 después de 28 días a 500 °C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

La figura 96 muestra la sección transversal del material A361 modificado por conversión con Ce y el mapping de rayos X del Mg, Al y O. Del mismo modo que en el material sin tratar se observa una oxidación preferencial del material en las intercaras matriz/ β -AlFeSi, y que el óxido formado según las imágenes de rayos X es el óxido de Mg (MgO). Sin embargo, este óxido no se extiende a lo largo de toda la intercara del compuesto intermetálico β -AlFeSi, sino que tiende a distribuirse a lo



largo de la superficie libre de una forma más homogénea. Como se muestra en la figura 96 la oxidación del material A361 modificado por conversión no tiene lugar de forma tan localizada como en el material sin recubrimiento lantánido debido posiblemente a dos factores: *i)* bloqueo de las intercaras activas por parte del recubrimiento de Ce ó La y *ii)* menor espesor de la capa de alúmina inicial que favorece una difusión más homogénea del Mg hacia la superficie.

Desde el punto de vista de las posibles aplicaciones de la aleación A361 a elevada temperatura es preferible la oxidación homogénea observada en el material tratado por conversión a la oxidación localizada del material sin tratar a pesar de ser mayor la ganancia en masa, debido a varios factores:

- Las dimensiones del material permanecen prácticamente constantes.
- Las características mecánicas se mantienen e incluso se produce un aumento de la dureza superficial sobre toda la superficie evitándose fallos localizados.
- A mayores tiempos de oxidación el deterioro del material no aumenta significativamente, ya que este tipo de capas de oxidación suelen alcanzar un espesor límite a partir del cual la movilidad de iones y electrones se ve muy dificultada disminuyendo considerablemente la velocidad de oxidación [185].

Aunque resulta difícil de detectar a partir del mapping de rayos X, es posible que además del MgO también se forme una delgada película de la espinela $MgAl_2O_4$ que justificaría el aumento de microdureza Vickers observado anteriormente (Figura 93), ya que se trata de un óxido cuya estructura es más densa y estequiométrica que la capa de alúmina original, sin embargo, son necesarias técnicas complementarias de caracterización para confirmar la presencia de este óxido mixto.

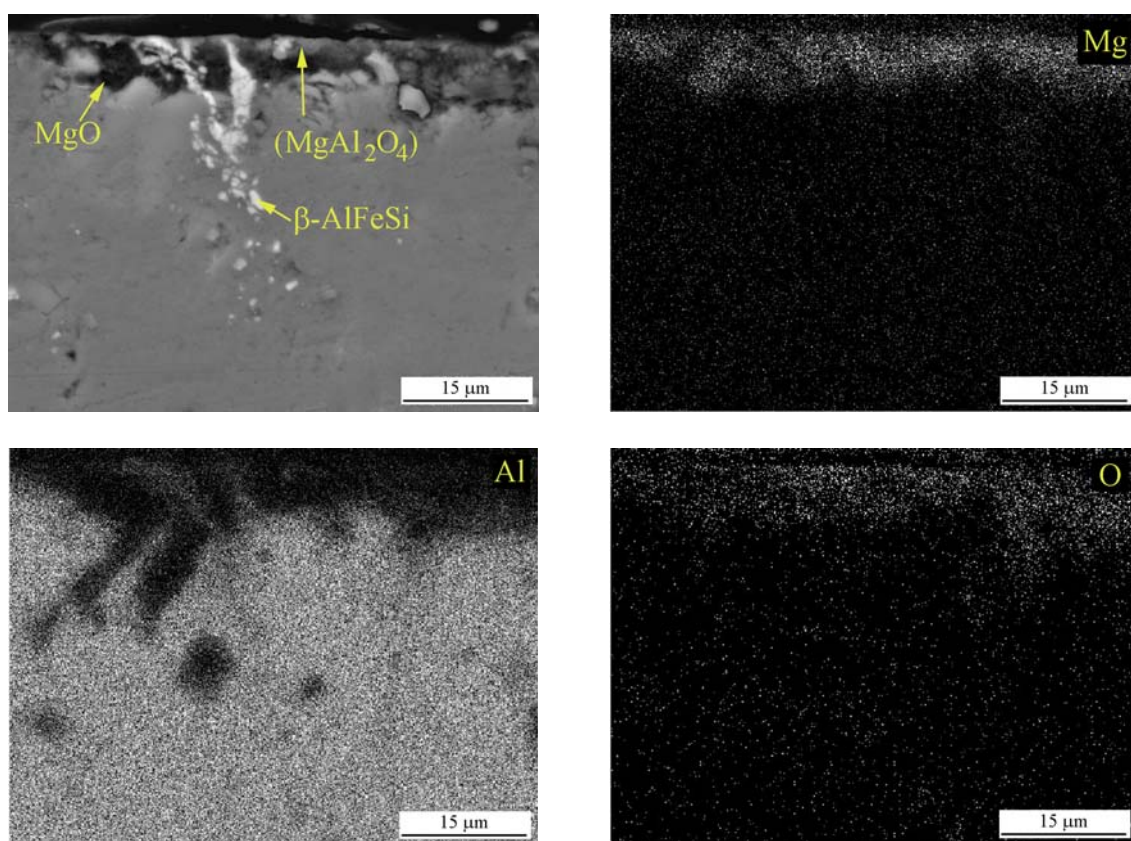


Fig. 96 – Imagen BSE de la sección transversal del material A361 modificado por conversión con Ce después de 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

En lo que se refiere al material A361 modificado por electrolisis la figura 97 muestra su sección transversal y el mapping de rayos X de los elementos químicos Mg, Al y O después del ensayo de oxidación a 500°C. En primer lugar se observa un enriquecimiento de Mg en la superficie, permaneciendo intactas las intercaras matriz/β-AlFeSi y, en segundo lugar, una clara diferencia con respecto al material sin tratar y modificado por conversión, que es que el mapping del Mg y O no muestran que se pueda asociar su mayor concentración en la superficie a la formación de óxido de Mg. Analizando el mapping del Al se observa que su distribución superficial coincide con la del Mg indicando la posible existencia de un óxido mixto de Al y Mg.

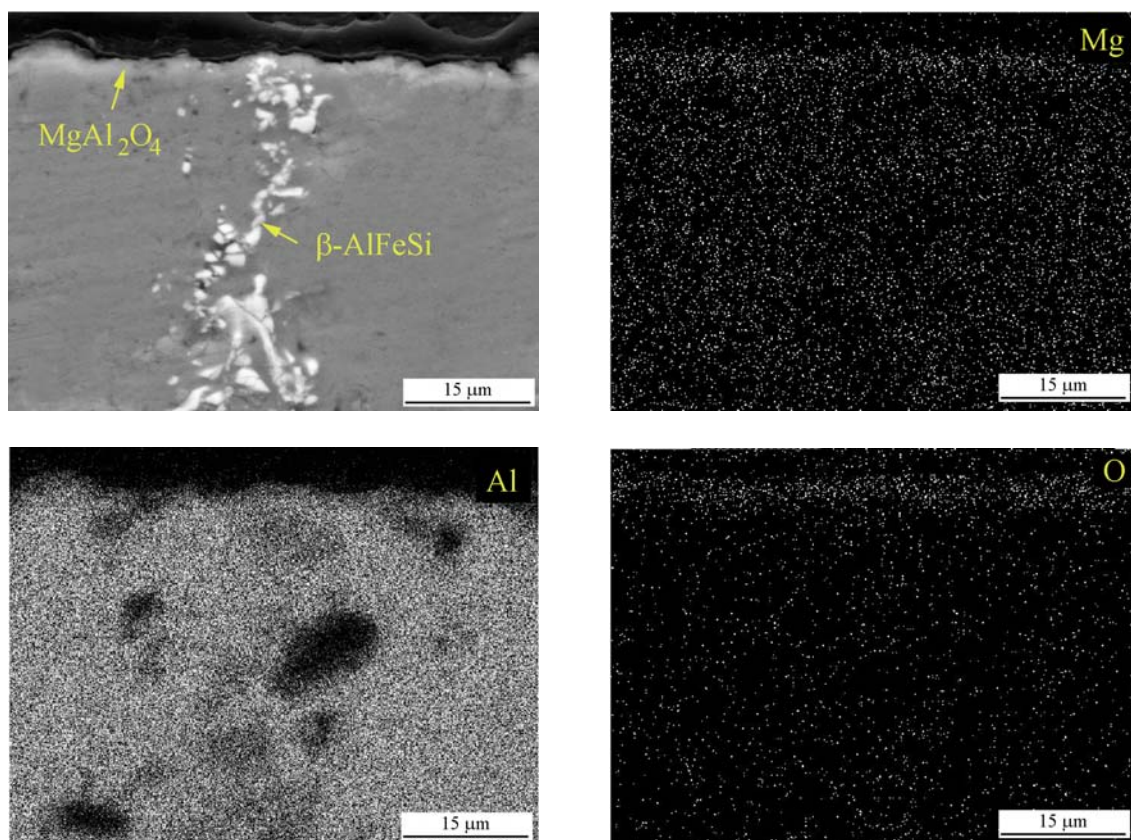


Fig. 97 – Imagen BSE de la sección transversal del material A361 modificado por electrolisis con Ce después de 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

Este óxido mixto probablemente es la espinela $MgAl_2O_4$, ya que es muy común que en aleaciones de aluminio que contienen magnesio los productos de oxidación principales sean, además del aumento del espesor de la capa de alúmina, el óxido de magnesio (MgO) y la espinela de aluminio-magnesio ($MgAl_2O_4$) [50]. Concretamente, para temperaturas superiores a 400°C se sabe que en primer lugar se forma el MgO debido a la rápida difusión de los iones Mg^{2+} (1,5 veces superior a la del propio aluminio) a través de la capa de alúmina y/o posibles defectos como grietas o límites de grano que facilitan la migración y su posterior oxidación del Mg en forma de MgO , mientras que, en segundo lugar, cuando la difusión del Mg ya no está tan favorecida, se forma la espinela $MgAl_2O_4$ sobre la superficie mejorando la resistencia a la oxidación del material [257].



Termodinámicamente, la formación de este óxido mixto es mucho más favorable que la del MgO y Al_2O_3 , y además su estequiometría es bastante exacta, lo que se traduce en un bajo número de vacantes y, por tanto, en una elevada resistencia a la oxidación [258,259]. Estudios recientes han confirmado que la elevada estabilidad termodinámica de la espinela MgAl_2O_4 , incluso para temperaturas próximas a los 1500°C , se debe no sólo a su elevada estequiometría sino también al desorden que tiene lugar entre los átomos de Mg y Al, que alternan sus posiciones entre huecos tetraédricos y octaédricos [260].

Si a estas excelentes propiedades se le suma una mayor dureza con respecto al óxido de aluminio no es de extrañar, por tanto, que en la actualidad se estén estudiando métodos para obtener recubrimientos cerámicos basados en esta espinela con objeto de mejorar el comportamiento a elevadas temperaturas de las aleaciones de Al [261].

Por tanto, cuando la aleación A361 se modifica por electrolisis y se expone a una atmósfera oxidante a elevada temperatura (500°C) se produce la oxidación homogénea de toda su superficie siendo el producto de oxidación más probable la espinela MgAl_2O_4 , que mejora la resistencia a la oxidación y la microdureza superficial con respecto a la capa de alúmina original debido a su mayor estequiometría y estabilidad termodinámica.

Al analizar el comportamiento a oxidación del material A361 en función del tratamiento de modificación superficial se deduce lo siguiente:

- En todos los casos se observa la formación de óxidos de Mg (MgO y/o MgAl_2O_4) debido a la elevada afinidad que presenta el Mg por el oxígeno.



- Los materiales modificados por conversión y electrolisis dan lugar a mayores ganancias de masa, debido probablemente a un menor espesor de la capa de alúmina original que favorece la difusión de cationes de Mg y Al hacia la superficie del material y su posterior oxidación.
- El bloqueo de las intercaras activas por parte de los recubrimientos lantánidos dificulta la difusión del Mg hacia estas zonas consiguiéndose una oxidación más homogénea sobre todo el material.
- El aumento de dureza observado para el material modificado por conversión y por electrolisis se encuentra probablemente relacionado con la formación de una delgada película de espinela $MgAl_2O_4$, que en el caso del material tratado por electrolisis tiene mayor espesor y continuidad debido a que la difusión del Mg se produce de forma más controlada evitándose la formación de MgO.
- *Materiales compuestos de matriz A360*

La figura 98 muestra las imágenes BSE del material A360/SiC/10p en función del tratamiento de modificación superficial después de 28 días a 500°C. En el material sin tratamiento con sales lantánidas se observan algunos núcleos de óxido de Mg de gran tamaño aunque aislados y se observan someramente las líneas de desgaste señalando un nivel de oxidación bajo, aunque algo superior al del material A361 debido a la presencia del carburo de silicio.

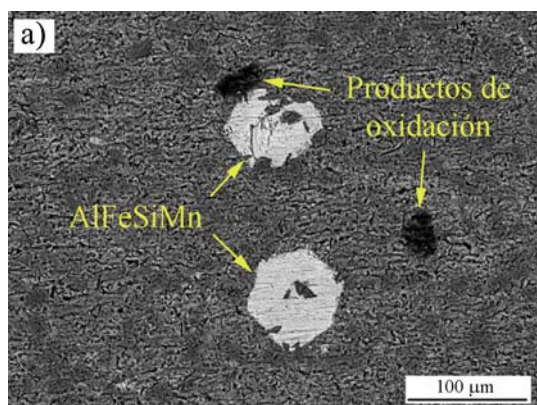
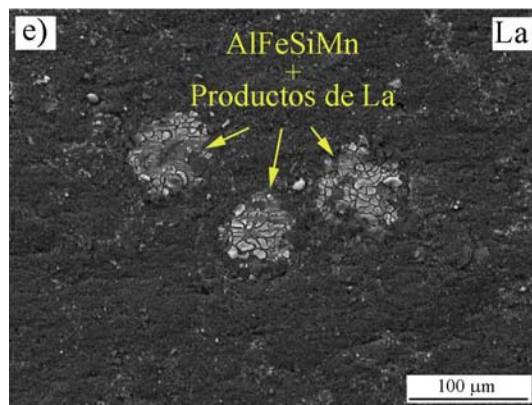
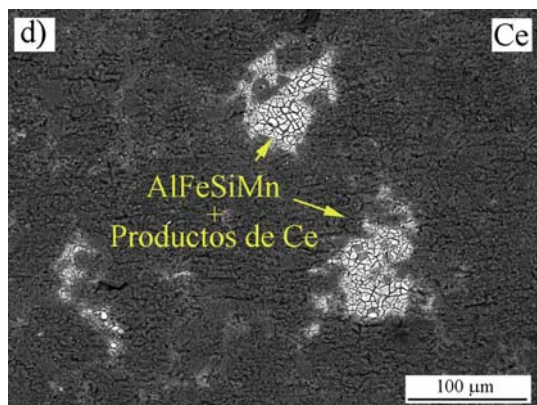
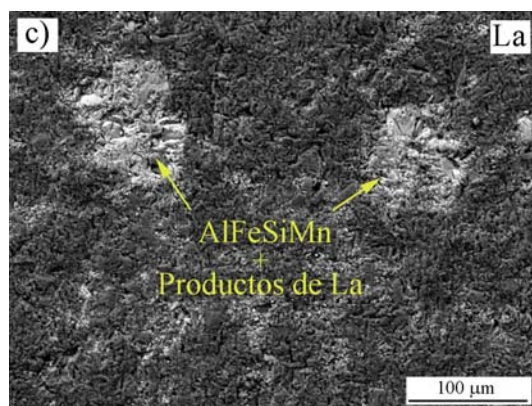
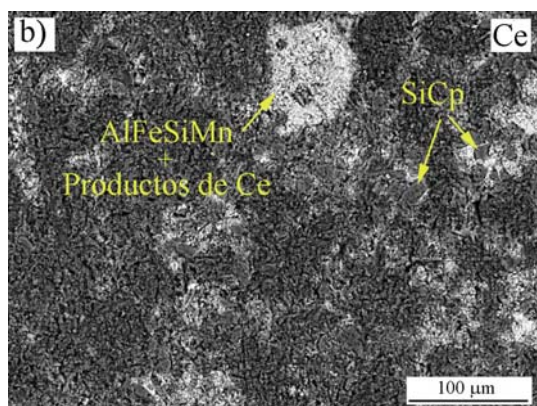


Fig. 98 – Material A360/SiC/10p después de 28 días a 500 °C: a) sin tratar, b,c) modificado por conversión con Ce y La; d,e) modificado por electrolisis con Ce y La.



En el material modificado por conversión con Ce y La, figura 98b-c, no se observan los núcleos de óxido de magnesio que aparecen en el material sin tratar, aunque sí que se observa un mayor oscurecimiento de la superficie, probablemente asociado a un enriquecimiento de Mg. Comparando estas micrografías con las del material A361 (Figura 94b-c) se observa que el aspecto de la superficie sugiere lo que ya se había observado mediante ensayos gravimétricos; un mayor grado de oxidación



como consecuencia de la presencia de intercaras activas matriz/refuerzo y matriz/compuestos intermetálicos.

Cuando se modifica la superficie de los materiales A360 por electrolisis tampoco se observan signos de oxidación localizada, permaneciendo el recubrimiento de Ce/La principalmente sobre los compuestos intermetálicos (Figura 98d-e). Adicionalmente se observa que, tanto para el tratamiento por conversión como para el de electrolisis el grado de oxidación es más elevado cuando se utiliza lantano, según se había observado por ensayos gravimétricos, debido posiblemente a una menor cantidad de recubrimiento.

Las figuras 99, 100 y 101 muestran la sección transversal y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O del material A360/SiC/10p sin tratar, modificado por conversión y por electrolisis con Ce después de 28 días a 500°C en una atmósfera oxidante. Según muestra la figura 99 la introducción de partículas de refuerzo en este tipo de aleaciones favorece la oxidación heterogénea del material, localizándose en las intercaras matriz/SiCp y en menor medida en las intercaras matriz/compuestos intermetálicos debido posiblemente a la menor energía superficial asociada a la interfase en este último caso.

Al igual que en la aleación A361 el producto de oxidación principal es el óxido de Mg (MgO), descartándose la posible formación de la espinela $MgAl_2O_4$, ya que la morfología del producto de oxidación no es muy compacta, siendo más típica del MgO que de este óxido mixto.

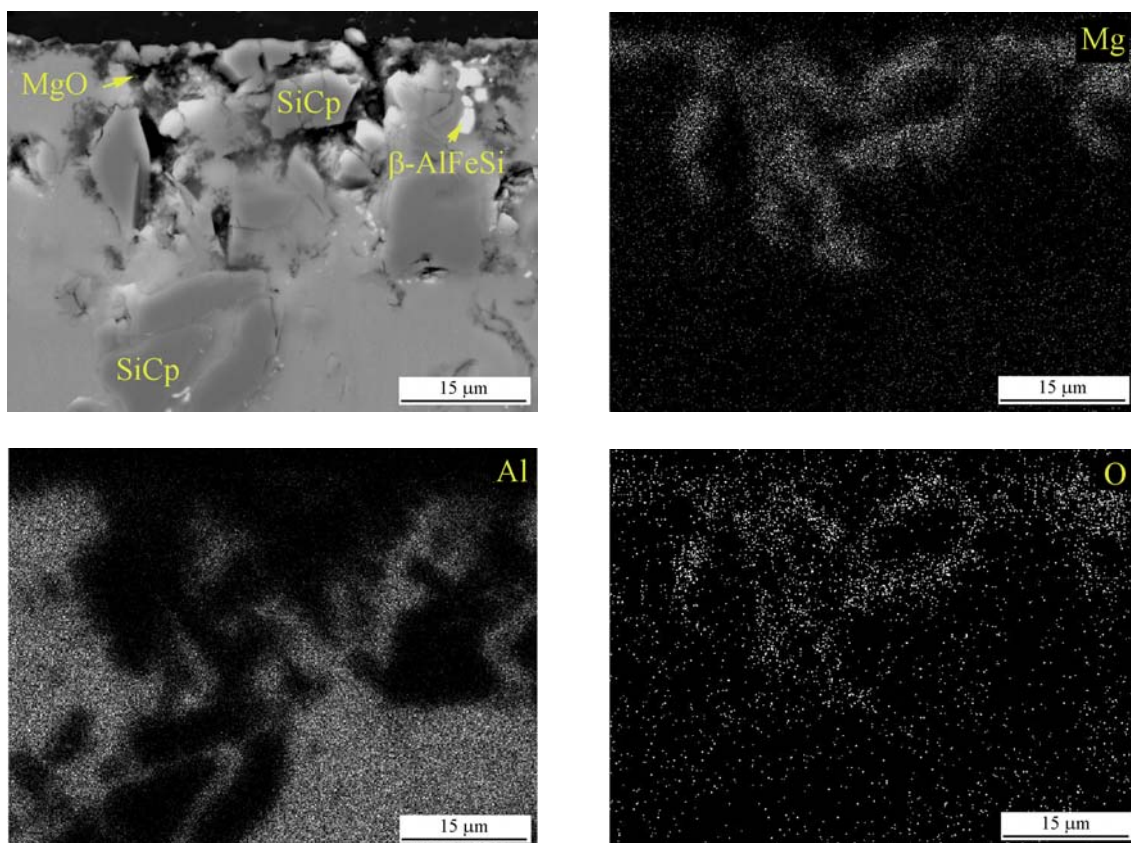


Fig. 99 – Imagen BSE de la sección transversal del material A360/SiC/10p después 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

Cuando se modifican los materiales compuestos de matriz A360 por conversión con Ce y La y se someten a la acción de una atmósfera oxidante a 500°C se produce un mayor grado de oxidación según se deduce de los ensayos gravimétricos, sin embargo, según muestra la figura 100 el nivel de deterioro es inferior al observado en el material sin tratar, ya que a pesar de localizarse el ataque en las intercaras matriz/SiCp éste no progresa hacia el interior del material en la misma proporción, sino que tiende a distribuirse de una forma más homogénea por toda la superficie.

Este tipo de ataque más homogéneo puede deberse a la acción conjunta de dos factores mencionados anteriormente; por una parte el bloqueo de las intercaras activas por parte del recubrimiento lantánido que dificulta la difusión de Mg hacia estas zonas, y por otra parte, un menor espesor de la película de alúmina como



consecuencia del bloqueo de las zonas catódicas durante el tratamiento de modificación superficial y que permite la difusión más homogénea de una mayor cantidad de Mg hacia la superficie.

De acuerdo con Kim y Lee [262], el mecanismo por el cual se produce la oxidación del Mg influye significativamente en la resistencia a la oxidación del material expuesto a elevadas temperaturas, ya que si se produce la migración del Mg y posterior formación de MgO se favorece la rotura de la capa de óxido y posterior oxidación del material, mientras que, si difunde de forma controlada hacia la capa de alúmina disminuye la velocidad de oxidación al reducir el número de vacantes en esta capa según el siguiente mecanismo [50]:

- 1) El Mg ocupa vacantes catiónicas:



- 2) Se mantiene el equilibrio de cargas por reducción del número de vacantes aniónicas al captar el oxígeno electrones y situarse en estas vacantes:



- 3) La disminución de la conductividad iónica y mejora la resistencia a la oxidación.

También existe una tercera posibilidad, que es la aparición de la espinela MgAl_2O_4 , cuya formación se ve favorecida cuando la cantidad de Mg que migra hacia la superficie es pequeña y cuando la temperatura de oxidación es superior a los 400°C [263].

Al analizar la micrografía y el mapping de rayos X de la figura 100 se observa claramente la estructura porosa del MgO alrededor de las partículas de SiC comentada anteriormente, y también lo que podría ser espinela MgAl_2O_4 . De forma



que, a pesar de presentar una mayor ganancia de masa, los tratamientos de conversión favorecen un menor nivel de deterioro al tratarse de un ataque más generalizado, e incluso mejoran la dureza superficial debido a la formación de óxidos mixtos de Mg y Al.

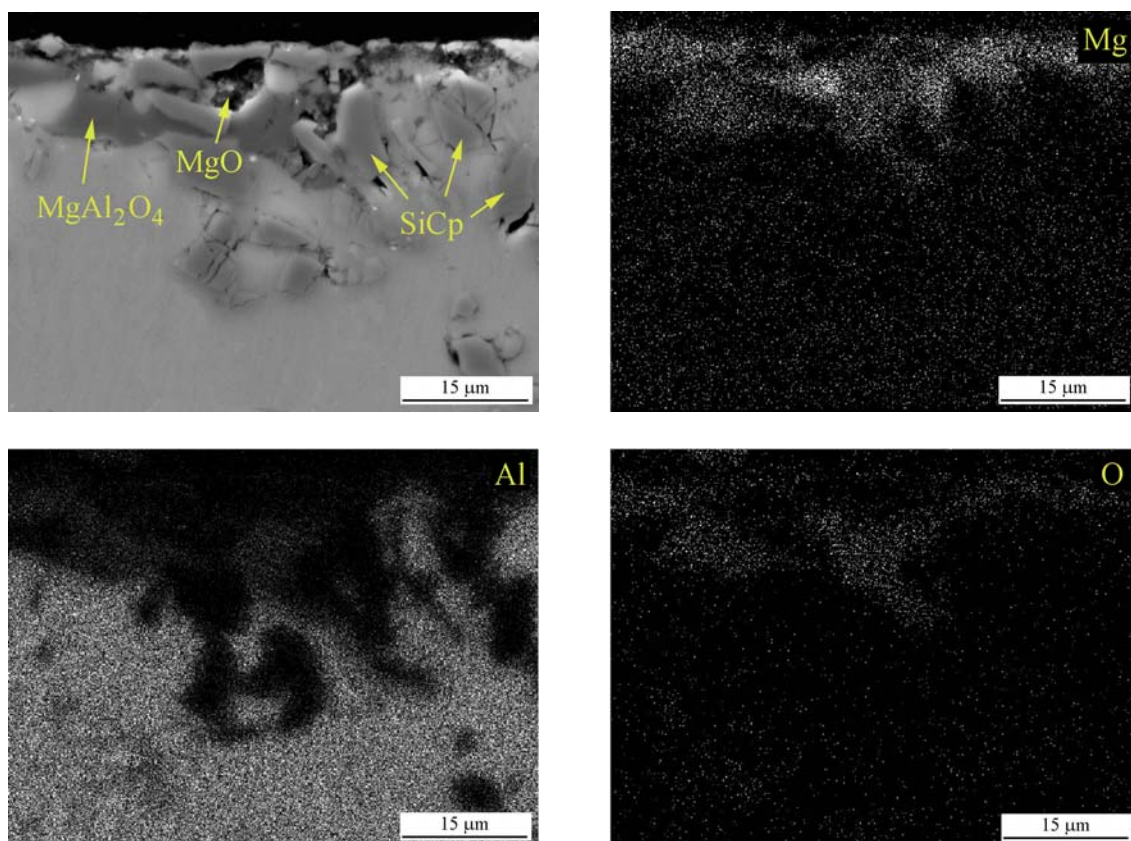


Fig. 100 – Imagen BSE de la sección transversal del material A360/SiC/10p modificado por conversión con Ce después de 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

En lo que respecta al tratamiento por electrolisis la figura 101 muestra la sección transversal del material A360/SiC/10p tratado con Ce y el mapping de rayos X del Mg, Al y O después del ensayo de oxidación a 500°C. Se observa un enriquecimiento de Mg y O en la superficie del material hasta aproximadamente unos 10 μm, sin embargo, no se observa la formación de la estructura porosa del MgO, presentando un menor deterioro. Posiblemente el bloqueo de las intercaras matriz/SiCp y



matriz/compuestos intermetálicos por parte del recubrimiento unido a un crecimiento, durante los primeros días del ensayo de oxidación, de la capa de alúmina inicial con un mayor contenido en Mg justifiquen la mayor ganancia en masa observada en los ensayos gravimétricos y la excelente resistencia a la oxidación que se deduce a partir de la sección transversal que muestra la figura 101.

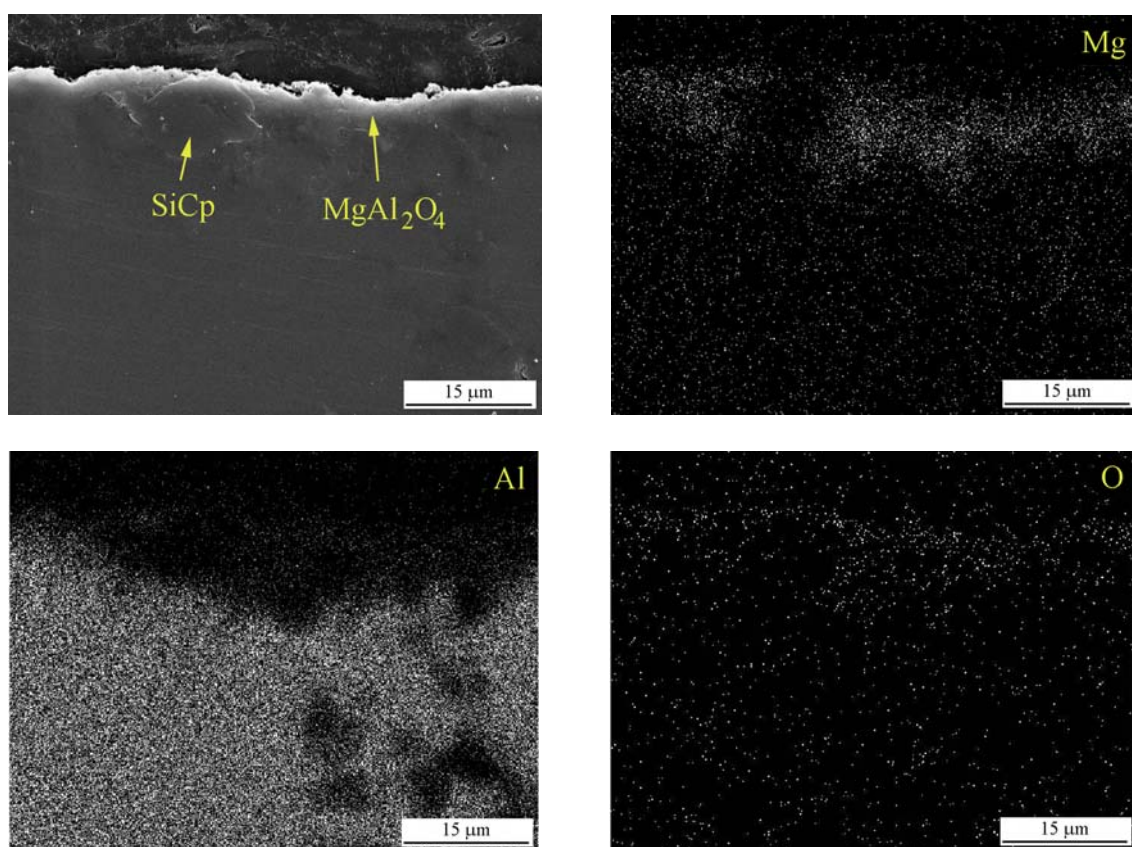


Fig. 101 – Imagen BSE de la sección transversal del material A360/SiC/10p modificado por electrolisis con Ce después de 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

Por tanto, resumiendo el comportamiento a la oxidación de los materiales A360 en función del tratamiento de modificación superficial se deduce lo siguiente.

- La introducción del refuerzo favorece la oxidación heterogénea del material con formación de MgO principalmente en las intercaras matriz/SiCp.



- En los materiales modificados por conversión y electrolisis el bloqueo de las intercaras activas por parte de los recubrimientos lantánidos dificulta la difusión del Mg y por tanto la formación de MgO, mejorando la resistencia a la oxidación.
- Es probable la formación de espinela $MgAl_2O_4$ en los materiales modificados por conversión y por electrolisis ya que se observa un aumento de dureza y del contenido en Mg en la superficie sin formación de MgO, especialmente cuando el tratamiento es por electrolisis.

- *Materiales compuestos de matriz A380*

La figura 102 muestra el aspecto superficial del material A380/SiC/10p sin tratar, modificado por conversión y por electrolisis con Ce y La después de 28 días a 500°C en una atmósfera oxidante. Comparando la morfología superficial de este material con las de los materiales A361 y A360/SiCp se observa que la introducción del refuerzo unida a la presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni favorece un mayor grado de oxidación.

El tratamiento por conversión y electrolisis con sales de Ce y La parece reducir el ataque localizado en las intercaras matriz/refuerzo y matriz/compuestos intermetálicos, produciéndose una oxidación de carácter más generalizado y que en el caso de los tratamientos con La parece ser mayor debido a una menor cantidad de recubrimiento con respecto a los tratamientos con Ce.

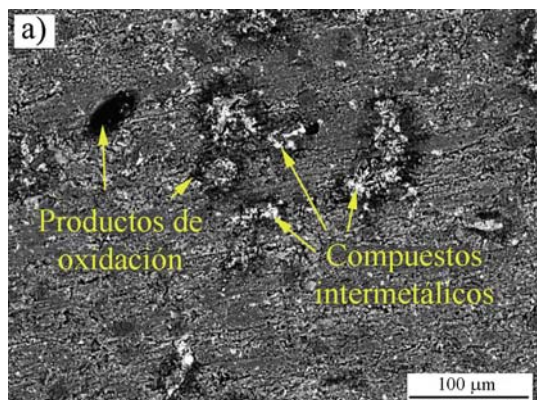
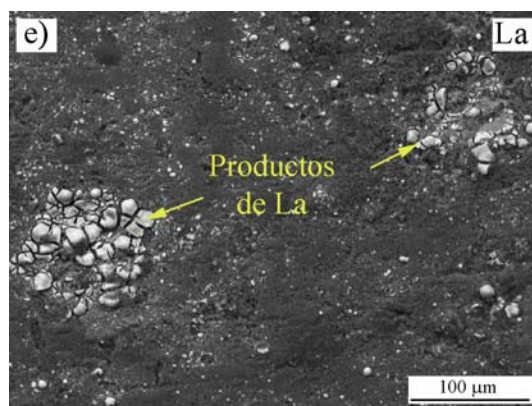
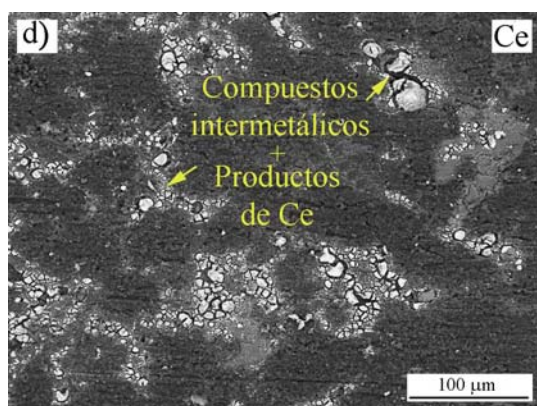
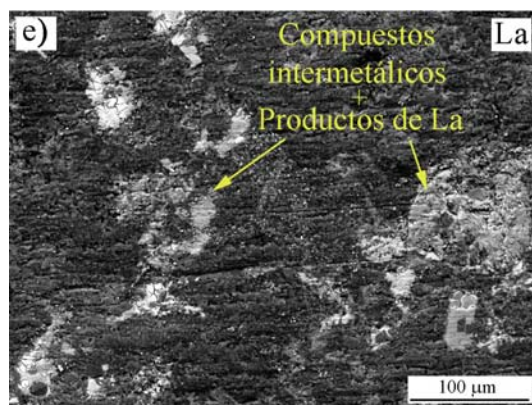
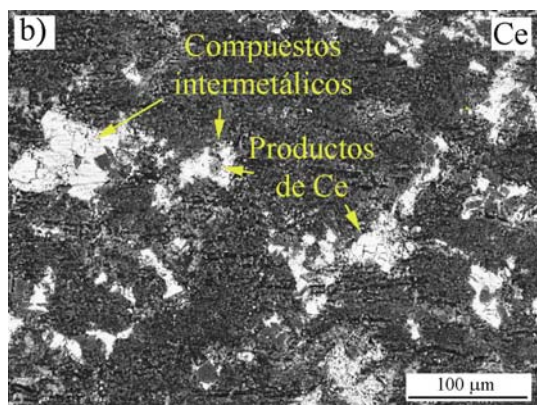


Fig. 102 – Material A380/SiC/10p después de 28 días a 500 °C: a) sin tratar, b,c) modificado por conversión con Ce y La; d,e) modificado por electrolisis con Ce y La.



El estudio de la sección transversal en cada caso permite confirmar estas primeras observaciones. Así por ejemplo, en la figura 103 se observa que para el material A380/SiC/10p después de 28 días a 500°C se produce la oxidación preferencial del Mg en las intercaras matriz/refuerzo y en menor extensión en las intercaras matriz/compuestos intermetálicos, debido posiblemente a la mayor energía superficial que existe entre la matriz y las partículas de SiC.



Al igual que en la aleación A361 y en los materiales A360/SiCp se trata de un ataque localizado que progresa hacia el interior del material en forma de MgO, el cual presenta un aspecto poroso. Por tanto, la introducción del refuerzo dificulta la formación de una película de alúmina continua y uniforme sobre toda la superficie del material, favoreciéndose fenómenos de degradación de tipo localizado al igual que ocurriría en los ensayos de atmósfera de niebla salina y medio marino simulado.

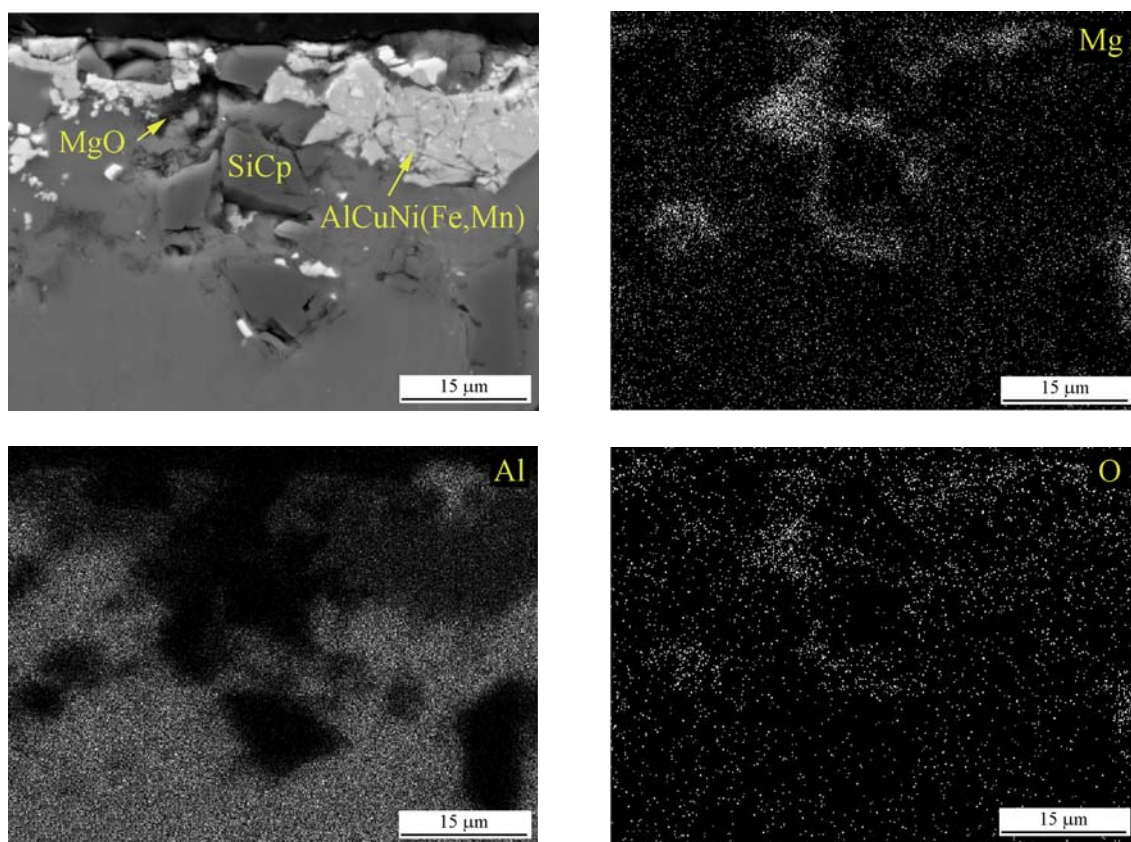


Fig. 103 – Imagen BSE de la sección transversal del material A380/SiC/10p después de 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

En las figuras 104 y 105 se observa que los tratamientos de modificación superficial por conversión y electrolisis tienen un efecto similar al observado en los materiales A361 y A360/SiCp, produciéndose una distribución más homogénea de los óxidos de Mg y permaneciendo prácticamente inalteradas la intercaras matriz/refuerzo y matriz/compuestos intermetálicos.



Sin embargo, debido al elevado número de intercaras que presentan este tipo de materiales existe un mayor impedimento para la difusión homogénea del Mg siendo más común la formación de MgO que la de espinela MgAl_2O_4 .

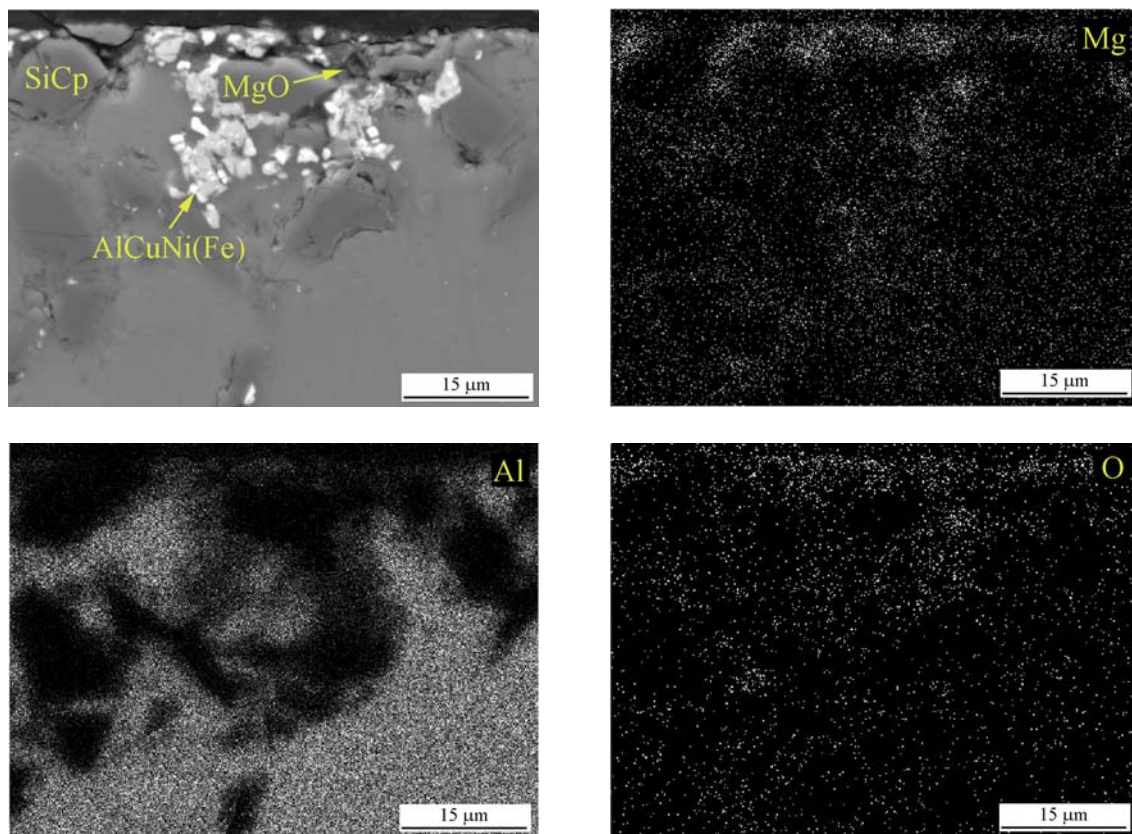


Fig. 104 – Imagen BSE de la sección transversal del material A380/SiC/10p modificado por conversión con Ce después de 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

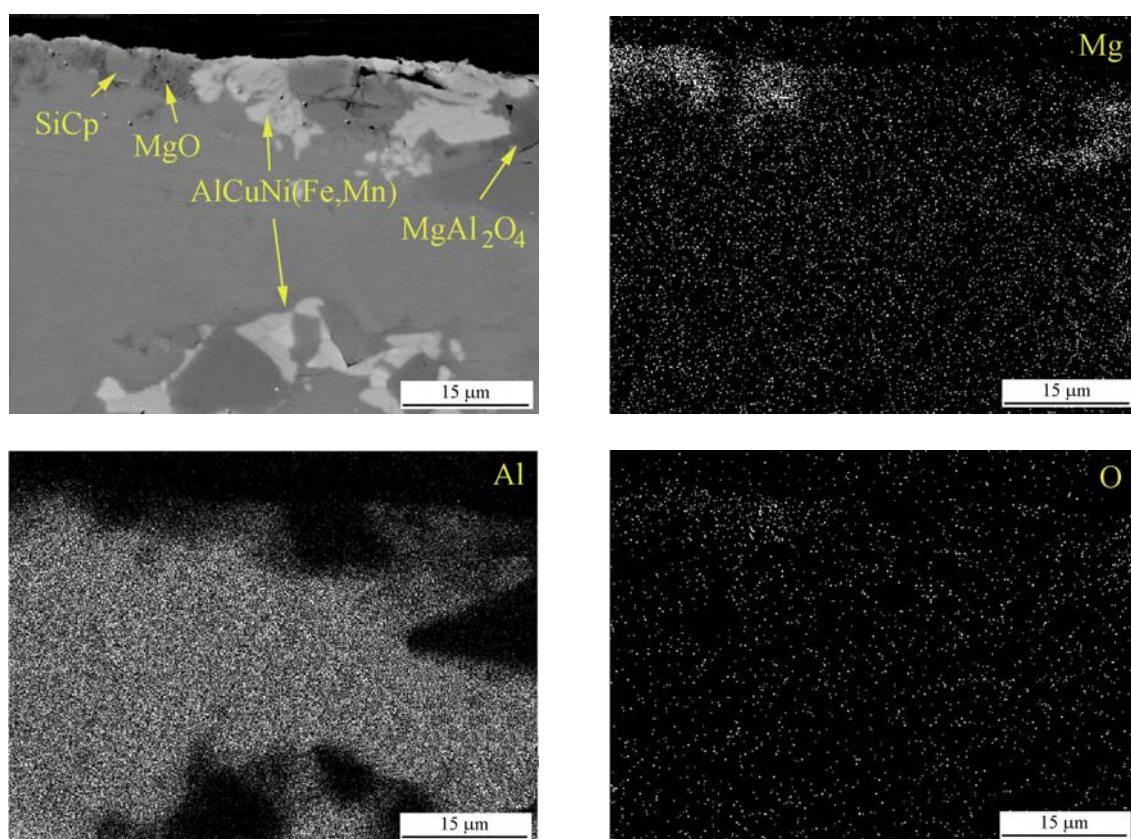


Fig. 105 – Imagen BSE de la sección transversal del material A380/SiC/10p modificado por electrolisis con Ce después de 28 días a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

4.4.4. Caracterización de los productos de oxidación por DRX

De acuerdo con Nylund [50] el mejor método para la detección de MgO y de MgAl_2O_4 en la superficie de aleaciones de aluminio sometidas a oxidación es la difracción de rayos X, tal y como queda confirmado en la figura 106, que muestra los difractogramas de rayos X para el material A361 en función de los diferentes tratamientos de modificación superficial con Ce después del ensayo de oxidación a 500°C.

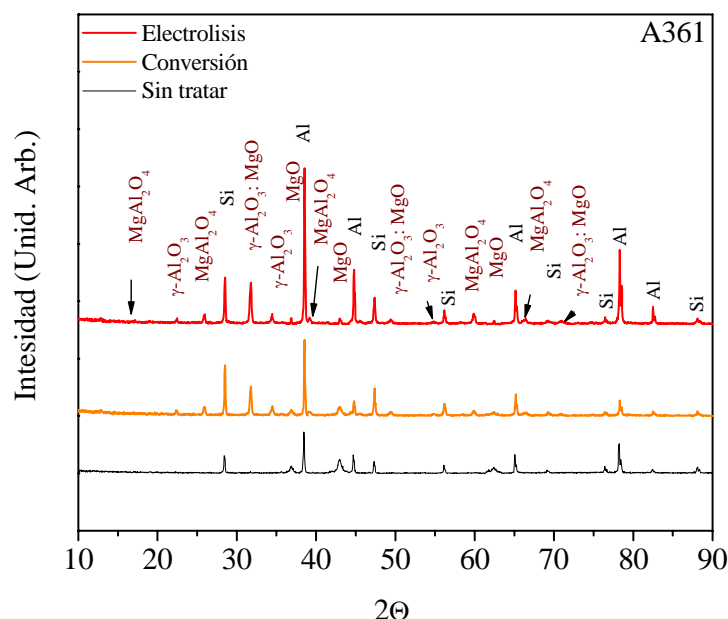


Fig. 106 – Difractogramas de rayos X para el material A361 en función del tratamiento de modificación superficial con Ce después de 28 días a 500°C.

En la aleación A361 sin tratar se observa la aparición de tres picos correspondientes al MgO, confirmando que el producto de oxidación principal procede de la oxidación del Mg. Mientras que para el material tratado por conversión y por electrolisis aparecen un mayor número de picos que corresponden a la γ - Al_2O_3 , a la espinela MgAl_2O_4 y lo que podrían ser espinelas no estequiométricas de Mg y Al ($[\text{MgO}]_{1-x}[\text{Al}_2\text{O}_3]_x$) [202]. Además se aprecia que en el material tratado por electrolisis la intensidad de los picos de espinela es mayor que la observada para el material tratado por conversión, justificando lo que se había observado mediante microscopía electrónica de barrido y medidas de microdureza Vickers.

La aparición de γ - Al_2O_3 coincide con los resultados encontrados por otros autores [264,265], en los que se detecta la formación de este tipo de alúmina con estructura cristalina a diferencia de la α - Al_2O_3 cuyo carácter amorfo evita su detección por medio de esta técnica [266]. Por tanto, estos resultados darían apoyo a la hipótesis de



que para los materiales modificados con sales lantánidas el espesor de la capa de alúmina inicial es inferior al de los materiales sin tratar y que durante el proceso de oxidación ésta crece preferentemente en forma de γ - Al_2O_3 con un contenido en Mg superior al que posee la película inicial de α - Al_2O_3 pudiendo formarse más fácilmente la espinela MgAl_2O_4 , mejorando así la resistencia a la oxidación.

La figura 107 muestra resultados similares para el material A380/SiC/10p tratado superficialmente con La, al aparecer los picos de difracción correspondientes al MgO, γ - Al_2O_3 y espinela MgAl_2O_4 , además de los picos característicos del material (Al, Si y SiC).

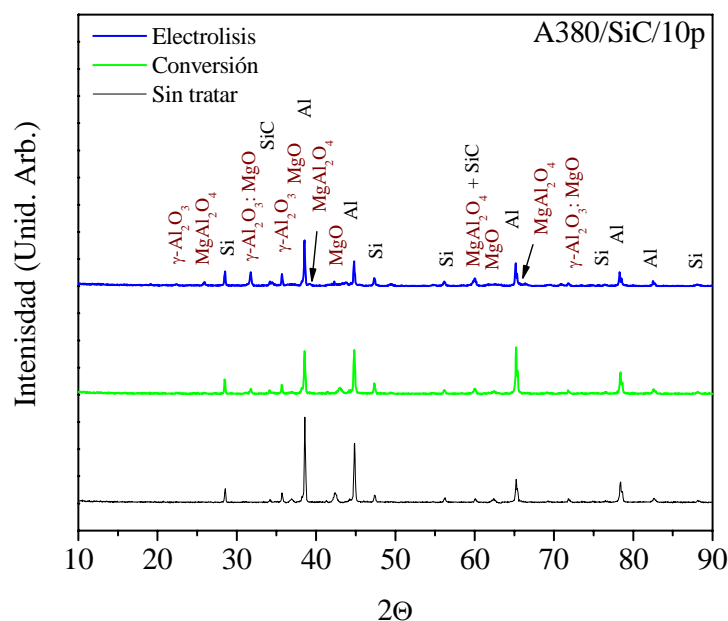


Fig. 107 – Difractogramas de rayos X para el material A380/SiC/10p en función del tratamiento de modificación superficial con La después de 28 días a 500 °C en atmósfera oxidante.



4.4.5. Estudio de la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación

- Aleación de referencia A361

En la figura 108 se observa que el proceso de oxidación en la aleación A361 después de 5 días a 500°C comienza preferentemente en las intercaras matriz/ β -AlFeSi y matriz/Si eutéctico con la formación de óxido de Mg, confirmando que las intercaras juegan un papel determinante en la nucleación de los productos de oxidación y que el Mg posee mayor afinidad por el oxígeno y coeficiente de difusión que el resto de elementos aleantes.

En la figura 109, que muestra una vista general de la aleación A361 modificada superficialmente por conversión con Ce y el mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O, se observa que el mecanismo de oxidación que tiene lugar es completamente distinto al del material sin tratar, ya que las intercaras matriz/ β -AlFeSi y matriz/Si no presentan el óxido poroso de Mg que se formaba en el material sin tratar, sino que se produce una difusión homogénea del Mg aunque ligeramente localizada en los espacios interdendríticos debido al mayor número de heterogeneidades en esta zona. También cabe destacar la distribución más homogénea del oxígeno con respecto al material sin tratar señalando un fenómeno de oxidación más generalizado y que afecta a toda la superficie.

La observación del Si eutéctico sin necesidad de un ataque metalográfico como el que se realizó en la caracterización microestructural de los materiales (*Ver apartado 3.1*), sugiere la presencia de una capa de alúmina de menor espesor que en el material sin tratar y que favorecería la difusión más homogénea del Mg hacia la superficie del material.

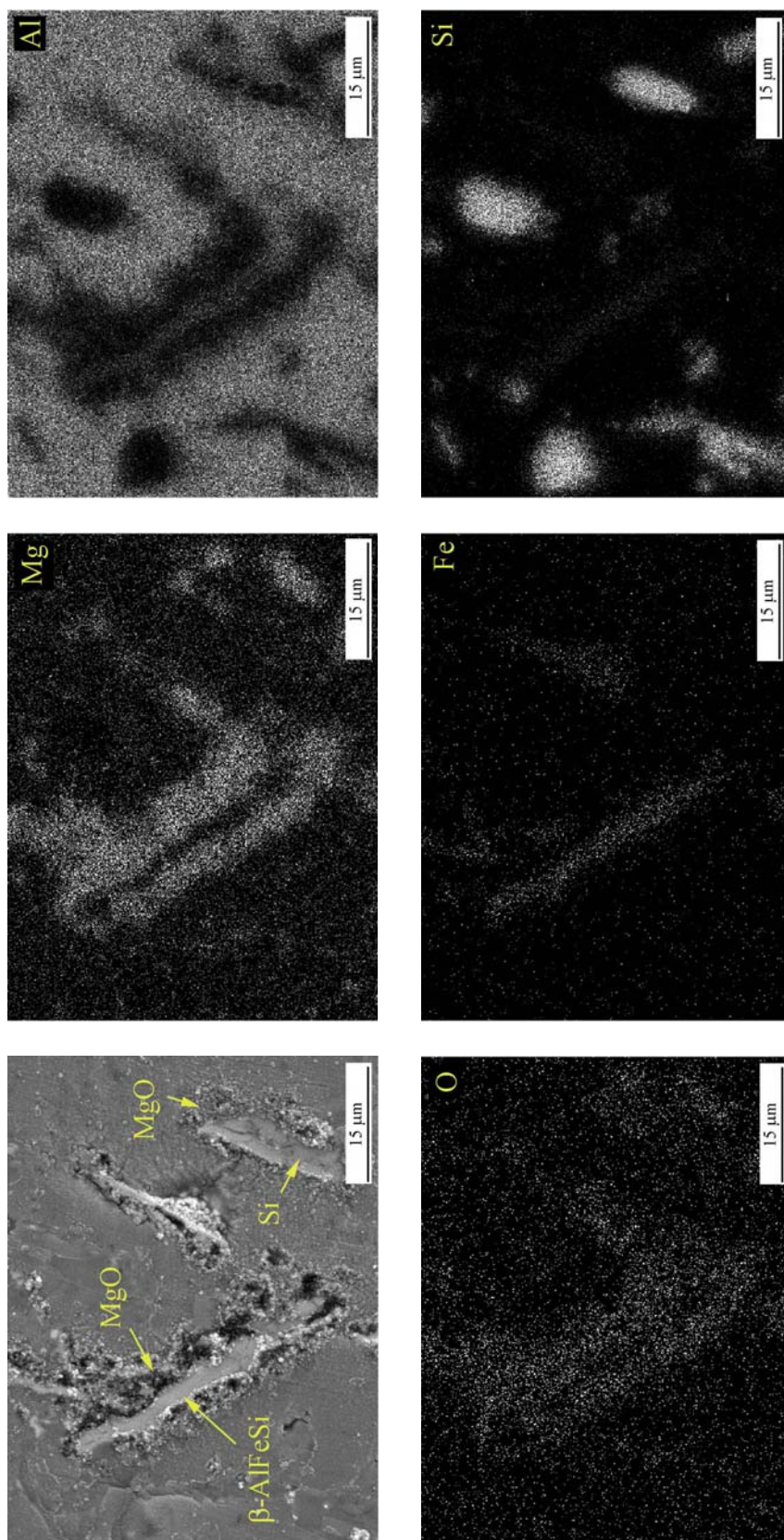


Fig. 108 – Morfología superficial de la aleación A361 después de 5 días en una atmósfera oxidante a 500 °C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al, O, Fe y Si.

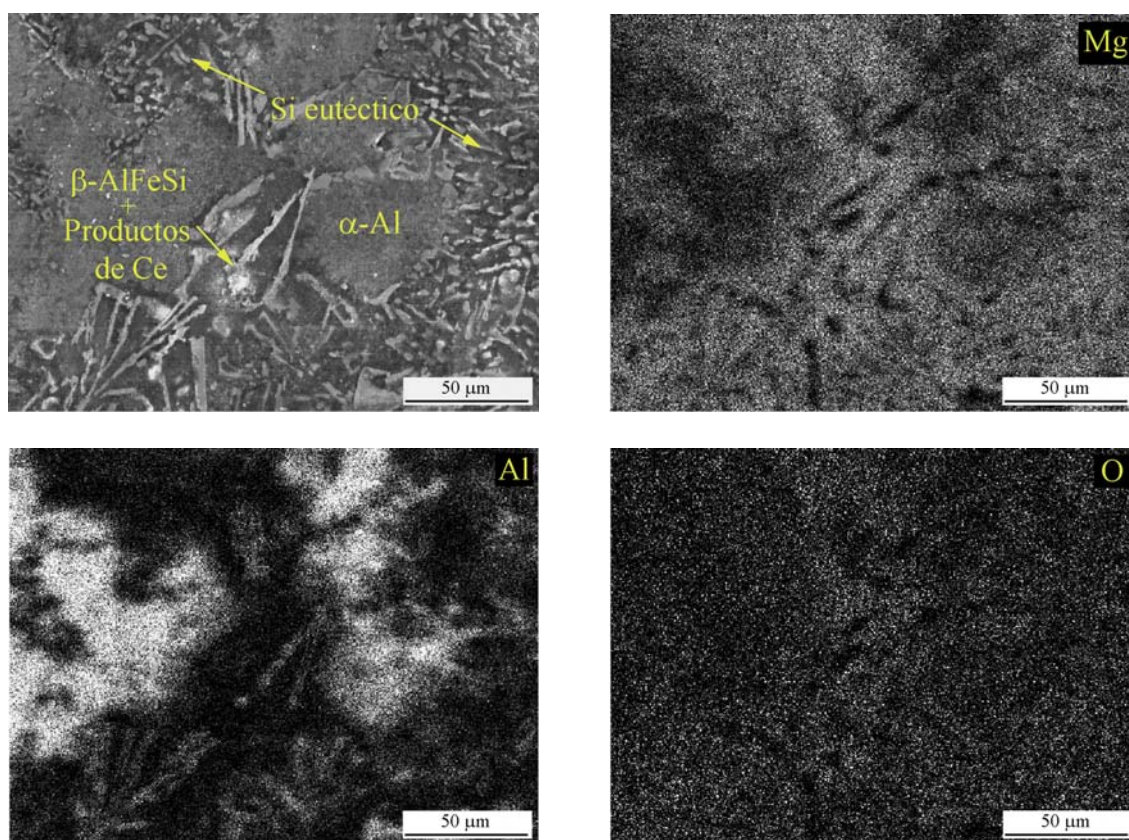


Fig. 109 – Detalle de la oxidación de la aleación A361 modificada por conversión con Ce después de 5 días en una atmósfera oxidante a 500°C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al y O.

Los análisis EDS realizados sobre la superficie que muestra la figura 109 muestran que además de producirse una difusión preferente del Mg en los espacios interdendríticos también existe un enriquecimiento de este elemento en las dendritas α -Al y en las intercaras matriz/ β -AlFeSi, aunque en menor proporción que en el material sin tratar debido al bloqueo de las intercaras activas por parte de los productos de Ce. La cuantificación del Al y el Mg a partir del análisis EDS sobre los espacios interdendríticos da una relación Al:Mg de aproximadamente 2:1, señalando a la espinela MgAl_2O_4 como producto de oxidación más probable, tal y como ya se había comprobado mediante DRX.

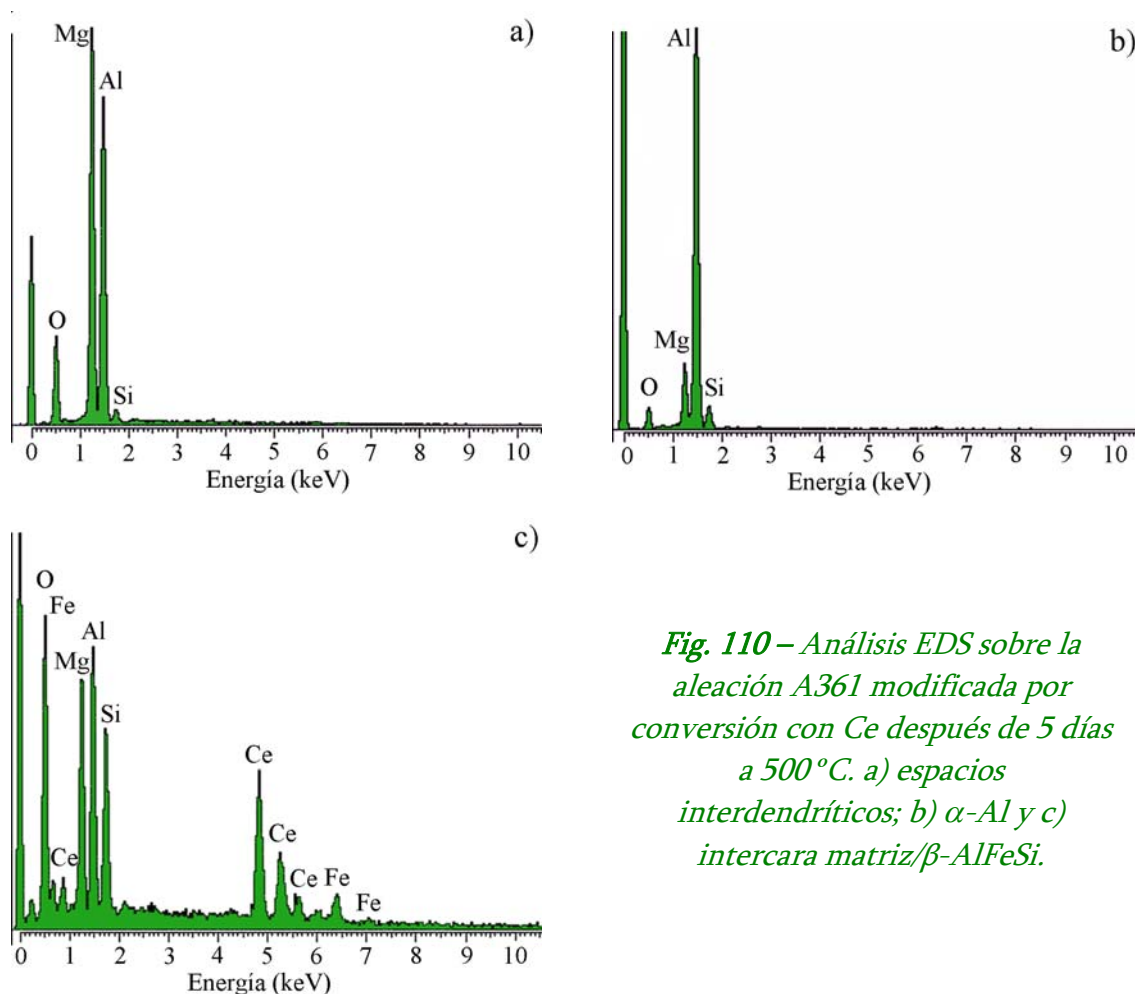


Fig. 110 – Análisis EDS sobre la aleación A361 modificada por conversión con Ce después de 5 días a 500°C. a) espacios interdendríticos; b) α -Al y c) intercara matriz/ β -AlFeSi.

En la figura 111 se observa que la aleación A361 modificada por electrolisis con Ce muestra un mapping de rayos X del Mg correspondiente a un proceso de difusión más homogéneo que el observado para el material sin tratar y para el tratado por conversión, extendiéndose tanto por las dendritas de α -Al como por los espacios interdendríticos, debido posiblemente al bloqueo de las intercaras matriz/ β -AlFeSi y matriz/Si por parte del recubrimiento de Ce.

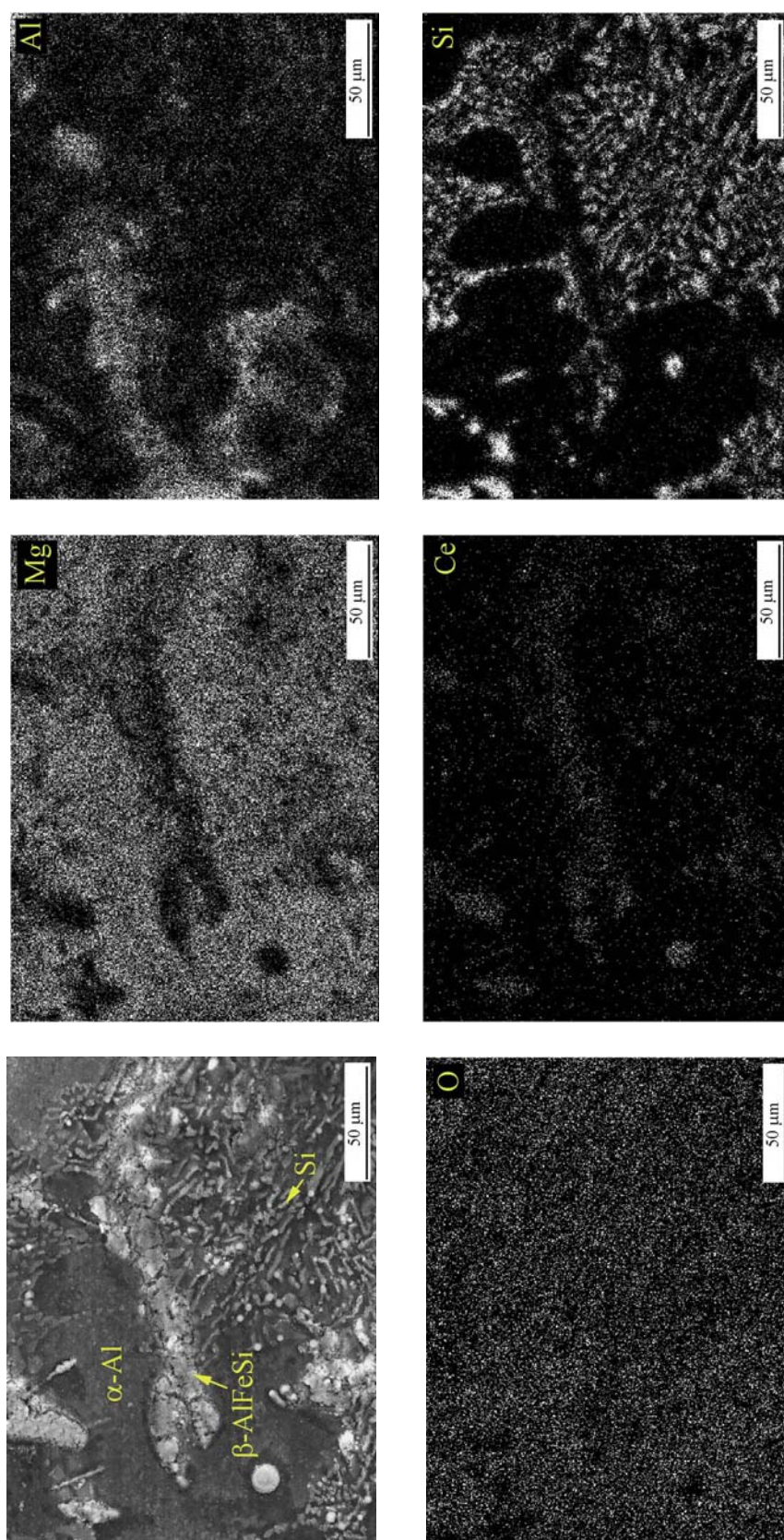


Fig. 111 – Detalle de la oxidación de la aleación A361 modificada por electrolisis con Ce después de 5 días en una atmósfera oxidante a 500 °C y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al, O, Ce y Si.



- *Materiales compuestos de matriz A360*

La figura 112 muestra la morfología superficial del material A360/SiC/10p después de 5 días a 500°C. En comparación con la aleación A361 los materiales compuestos A360 sufren un grado de oxidación superior, debido a que las intercaras matriz/SiCp y matriz/AlFeSiMn favorecen una rápida difusión del Mg hacia la superficie para dar lugar a núcleos de MgO de color blanco. Formados normalmente por migración y posterior oxidación del Mg (Figura 112b) [267].

Además de la oxidación localizada en estas intercaras también se observan núcleos de óxido de Mg en los límites de grano de la capa de alúmina, la cual, según Nylund [50], experimenta un fenómeno de recristalización por encima de los 400°C dando como resultado una película de γ -Al₂O₃, cuya continuidad se ve alterada por la presencia de partículas de refuerzo (Figura 112c).

Al estudiar los materiales compuestos A360/SiCp modificados por conversión con Ce y La se observa un menor grado de deterioro, ya que la superficie se oxida de forma generalizada, evitándose casi en su totalidad la formación de MgO en las intercaras matriz/SiCp-AlFeSiMn (Figura 113). Analizando el mapping de rayos X del Mg y del Al se observa que los dos elementos se distribuyen prácticamente de forma idéntica, lo que de acuerdo con las medidas de DRX y microdureza Vickers debería corresponderse con la formación de la espinela MgAl₂O₄.

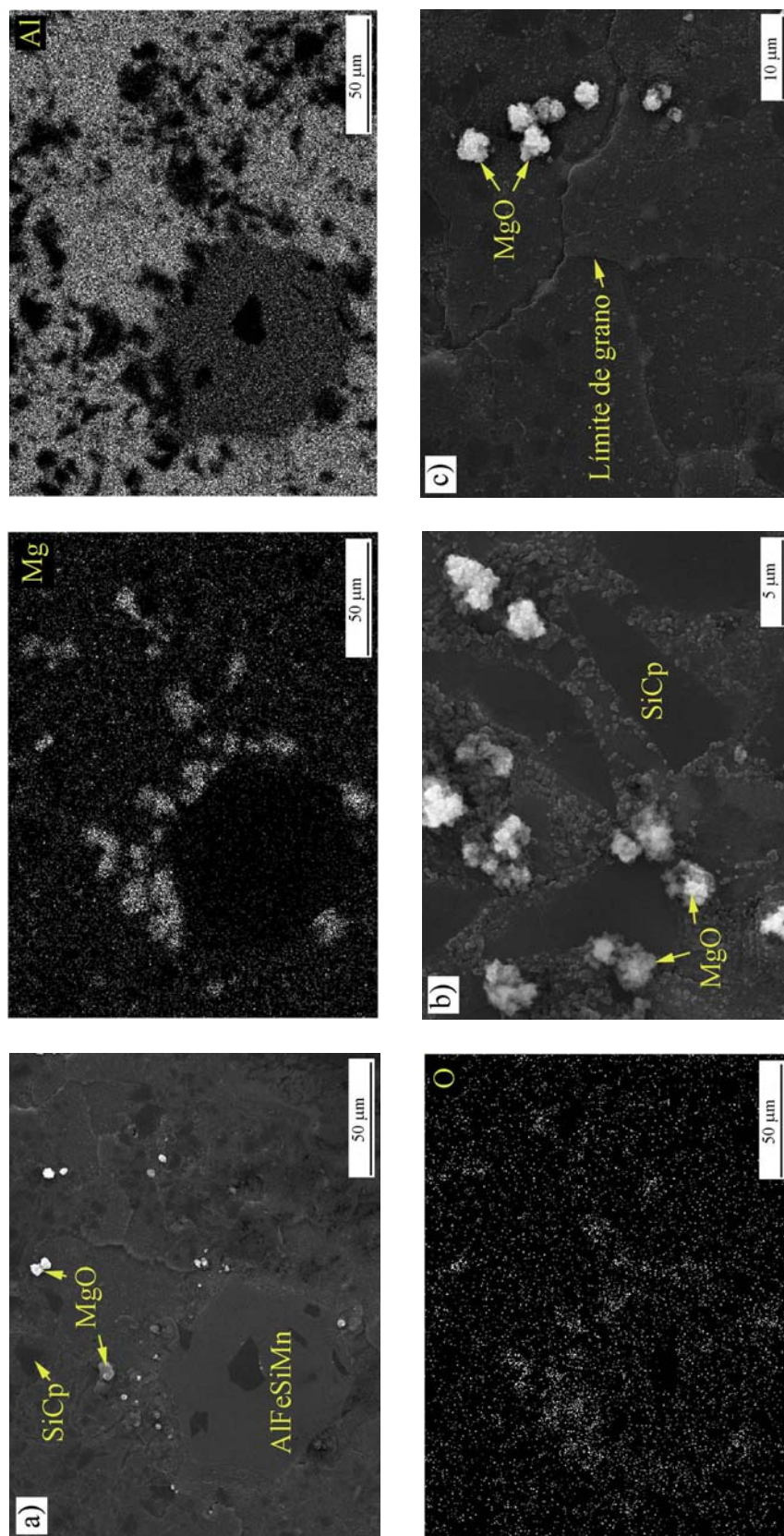


Fig. 112 – Material A360/SiC/10p después de 5 días en una atmósfera oxidante a 500 °C a) Vista general y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al, y O material; b) detalle de la intercara matriz/SiCp y c) detalle de los límites

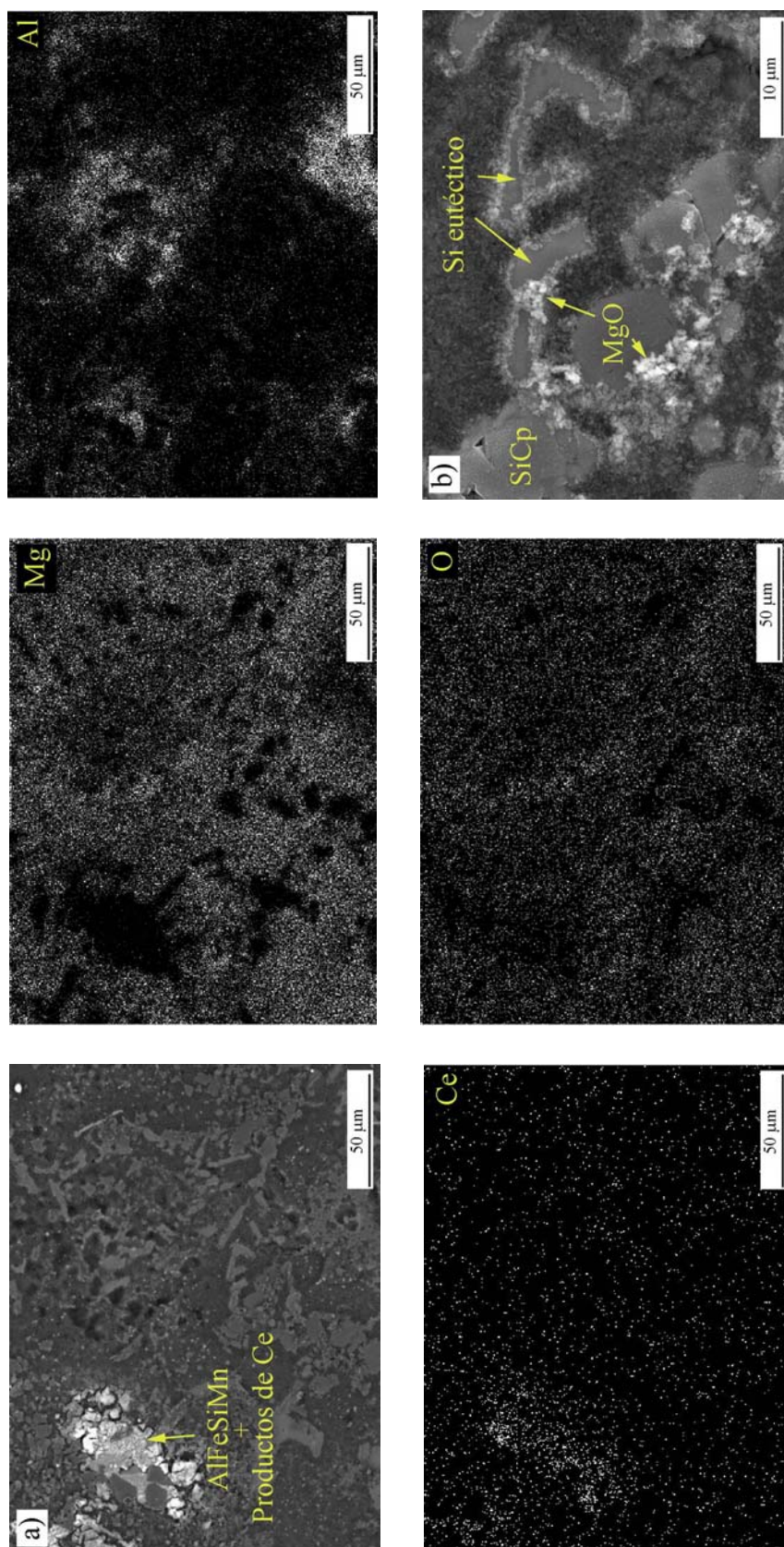


Fig. 113 – Material A360/SiC/10p modificado por conversión con Ce después de 5 días a 500 °C a) Vista general y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al, Ce y O material; b) detalle de las intercaras matriz/SiCp y matriz/Si.



Al observar a mayores aumentos las intercaras matriz/SiCp y matriz/Si, figura 113b, se deduce que a pesar de producirse pequeños núcleos de MgO estos no suponen una pérdida de coherencia para estos dos constituyentes, por tanto, como ya se había observado en la sección transversal, cuando los materiales A360/SiCp se modifican por conversión con Ce y La disminuye el grado de deterioro.

Mediante los tratamientos de modificación superficial por electrolisis los resultados son similares (Figura 114), de modo que las intercaras de la matriz con las partículas de refuerzo, AlFeSiMn y silicio eutéctico permanecen prácticamente intactas debido a una difusión homogénea del Mg a lo largo de toda la superficie del material, con formación de la espinela $MgAl_2O_4$.

Adicionalmente, en este tipo de tratamientos también se observa que el recubrimiento aparece más cuarteado después de estar expuesto a 500°C, lo que probablemente se deba al cambio de hidróxido a óxido de Ce/La con la correspondiente pérdida de agua o también por el cambio de volumen que se produce en la transformación de Ce_2O_3 a CeO_2 .

- *Materiales compuestos de matriz A380*

Según muestra la figura 115a, el nivel de deterioro que presentan este tipo de materiales cuando se exponen a elevadas temperaturas aumenta considerablemente con respecto a la aleación A361 y los materiales A360/SiCp, debido tanto a la presencia de las partículas de refuerzo como a la de los compuestos intermetálicos ricos en cobre y níquel, que aceleran la formación de MgO en las intercaras y límites de grano (Figura 115b-d).

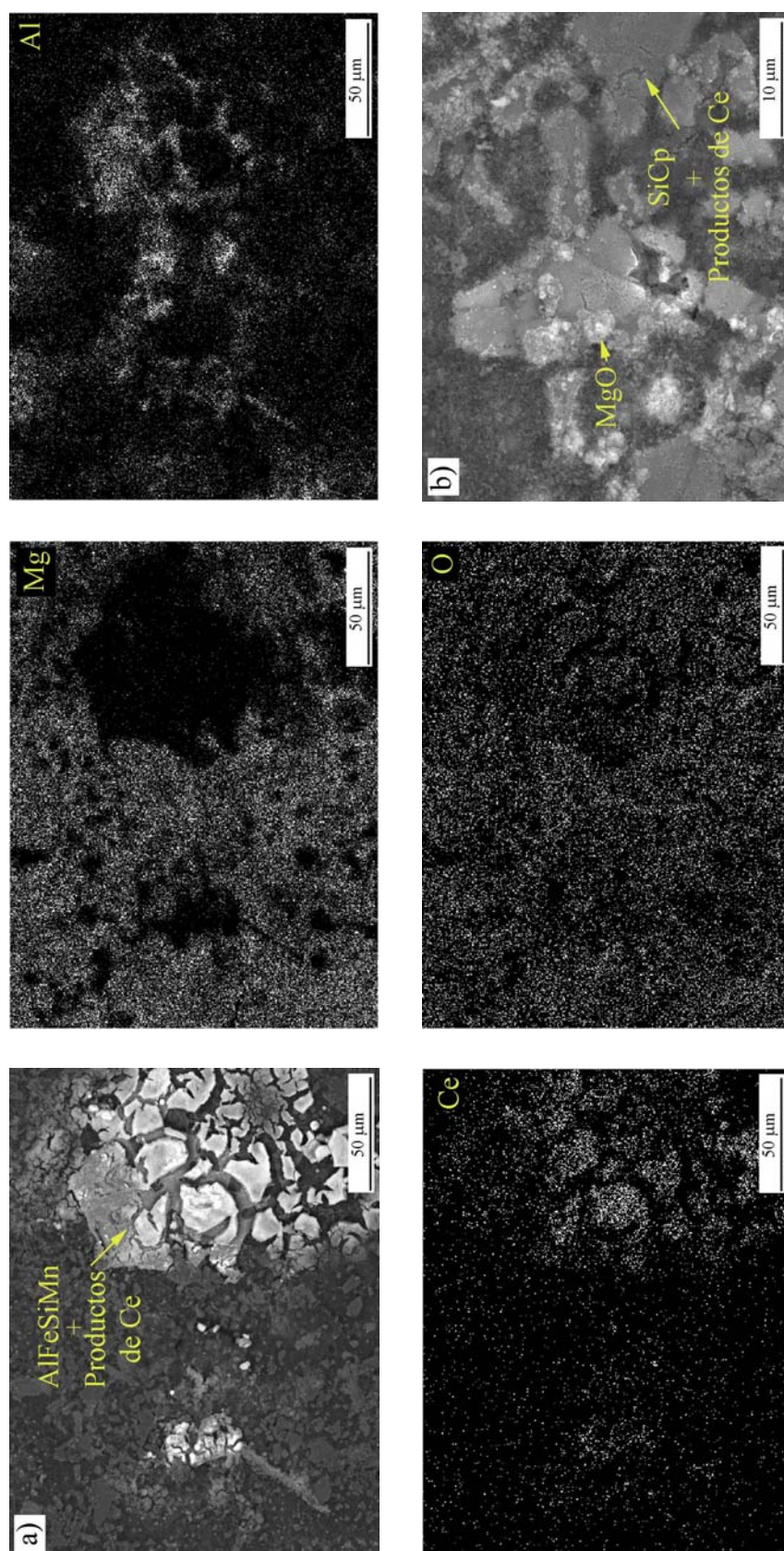


Fig. 114 – Material A360/SiC/10p modificado por electrolisis con Ce después de 5 días a 500 °C a) Vista general y mapping de rayos X de los elementos Mg, Al, Ce y O material; b) detalle de las intercargas matriz/SiCp y matriz/Si.

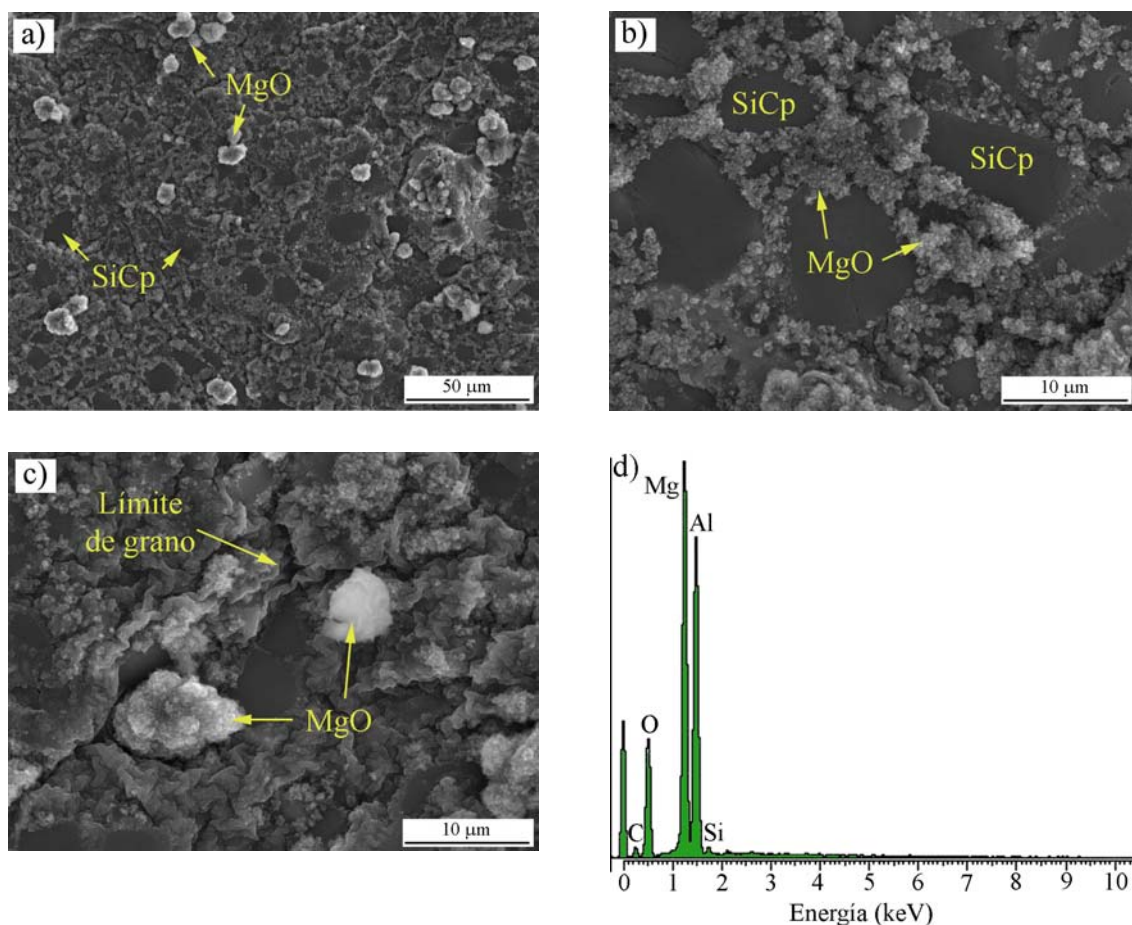


Fig. 115 – Material A380/SiC/10p después de 5 días en una atmósfera oxidante a 500°C a) Vista general; b) detalle de las intercaras matriz/SiCp, c) detalle de límites de grano y d) análisis EDS sobre los núcleos de óxido.

De forma análoga a lo que ocurría en los materiales A360 con 10 y 20% de SiC, en la figura 116 se muestra que la modificación superficial de los materiales A380/SiCp por conversión y electrolisis reduce el grado de oxidación localizada, especialmente con este último tratamiento debido a que la mayor cantidad de recubrimiento dificulta la difusión del Mg hacia las intercaras activas. Sin embargo, sigue formándose MgO en dichas intercaras, ya que este tipo de materiales presentan una elevada concentración de heterogeneidades.

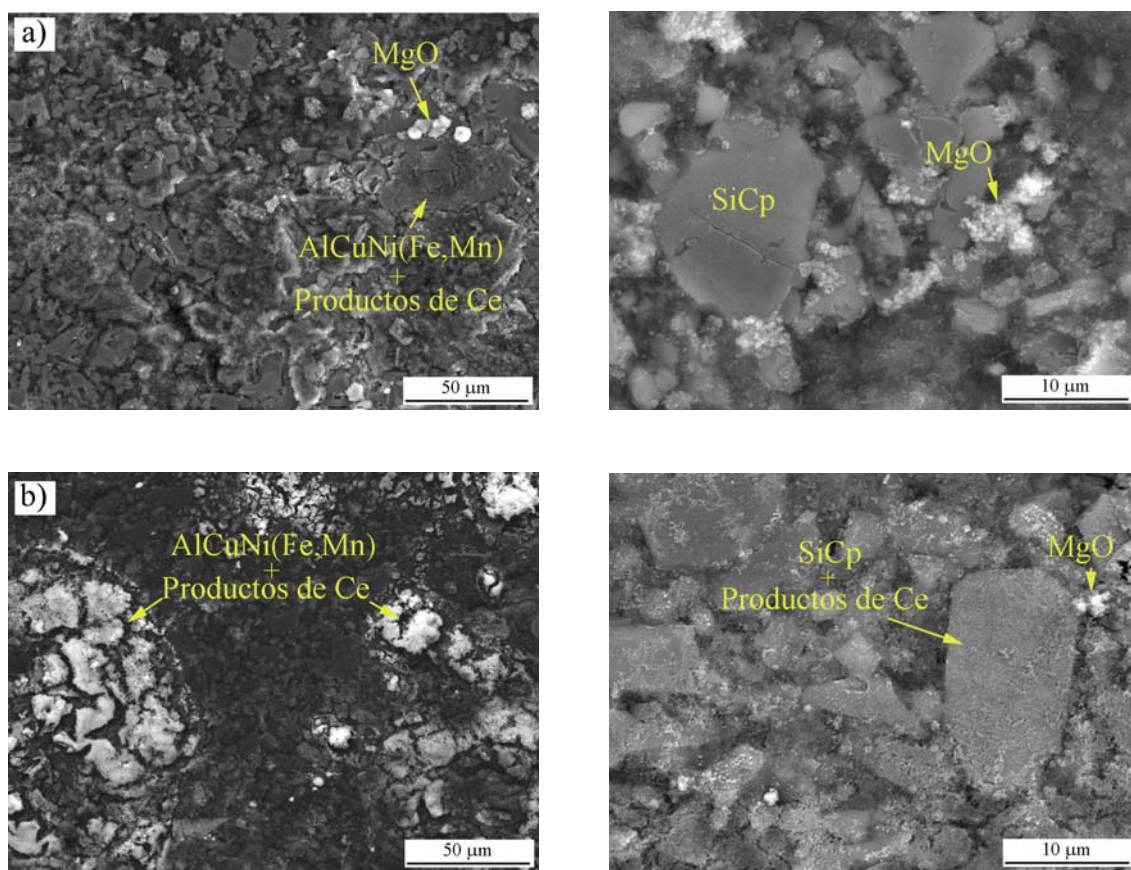


Fig. 116 – Material A380/SiC/10p después de 5 días en una atmósfera oxidante a 500°C a) conversión Ce: vista general y detalle; b) electrolisis Ce: vista general y detalle.

4.4.6. Caracterización superficial por XPS

A partir de los resultados obtenidos por MEB y DRX se ha observado que los tratamientos por electrolisis mejoran el comportamiento a la oxidación a elevadas temperaturas de los materiales estudiados, al producirse sobre su superficie un fenómeno de oxidación generalizada y no localizada como en los materiales sin tratar y tratados por conversión, aunque estos últimos en menor extensión. Por este motivo, con objeto de analizar la naturaleza de la superficie metálica y de los productos lantánidos bajo la acción de elevadas temperaturas, se decidió estudiar mediante la técnica de XPS la superficie de los materiales tratados por electrolisis con Ce y La.



a) Caracterización de los tratamientos por electrolisis con Ce y La

La tabla 20 muestra las composiciones elementales obtenidas mediante XPS sobre la aleación de referencia A361 modificada por electrolisis con Ce y La, y que recoge de forma representativa lo observado para todos los materiales. A partir de los porcentajes atómicos de Ce, La y Al es posible calcular la relación $Ln/(Ln+Al)$, siendo Ln el elemento lantánido, que informa cualitativamente sobre la extensión de los recubrimientos aplicados. Así para el tratamiento con Ce este valor es de 0.44, mientras que para el La es de 0.59, lo que podría suponer que los productos ricos en Ce y La cubren aproximadamente el 45 y 59% de la superficie de la aleación A361 respectivamente.

Tabla 20. Porcentaje atómico observado por XPS en la superficie externa de la aleación A361 tratada por electrolisis (Ln: Ce, La).

% Atómico	Electrolisis Ce	Electrolisis La
O	53	64
Al	19	9
Ce	15	-
La	-	13
Si	0	0
Cl	13	13
$Ln/(Ln+Al)$	0,44	0,59
$O/(Ln+Al)$	1,6	2,8

Hay que hacer notar la ausencia de Si en la superficie de las muestras tratadas con Ce y La, lo que sugiere que los precipitados ricos en Ce y La no se encuentran uniformemente distribuidos sobre la superficie de la aleación sino principalmente localizados en las fases ricas en silicio, β -AlFeSi y Si eutéctico, como ya se había observado con anterioridad mediante microscopía electrónica de barrido.



A partir de la relación $O/(Ln+Al)$ para el tratamiento por electrolisis con Ce es posible establecer la existencia de especies del tipo Ce_2O_3 y $AlOOH$ como componentes mayoritarios de la capa de productos sobre la superficie. No obstante, si se asume que no se produce la descomposición térmica del $AlOOH$ para dar alúmina durante la etapa de secado posterior al tratamiento de electrolisis y que el contenido en Al se mantiene constante, un aumento en el valor de la relación $O/(Ce+Al)$ por encima de 1.5, correspondiente al Ce_2O_3 , podría guardar relación directa con la formación de CeO_2 [268,269].

En el tratamiento por electrolisis con La el valor de la relación $O/(Ln+Al)$ es próximo a 3 (Tabla 20), indicando la existencia de especies del tipo $La(OH)_3$ y $AlOOH$ como componentes mayoritarios de la capa de productos sobre la superficie. Estos resultados muestran una cierta similitud con los observados por Ozawa [270] y Milt [271], que indicaban que las transformaciones $La(OH)_3 \rightarrow LaO(OH)$ y $LaO(OH) \rightarrow La_2O_3$ ocurren para temperaturas de 360 y 500°C, respectivamente, permaneciendo estable el hidróxido de La, $La(OH)_3$, después de la etapa de secado a 105°C que sigue al tratamiento de electrolisis.

En las figuras 117a-b se muestran los espectros de alta resolución O1s obtenidos en la superficie de la aleación A361 modificada por electrolisis con Ce y La. Para el tratamiento con Ce, el espectro O1s muestra una componente a una energía de ligadura de 530.0 eV asociada a la presencia de oxígeno en forma de óxidos de cerio y otras dos que aparecen a energías de ligadura de 532.0 y 533.5 eV, que podrían atribuirse a la presencia de oxígeno en forma de óxidos de aluminio/hidróxidos de cerio y de agua, respectivamente (Figura 117a). La presencia de agua a nivel superficial se podría asociar a su adsorción por el contacto de la muestra con la atmósfera de laboratorio. En el caso del La, el espectro O1s que muestra la figura 117b presenta tres picos diferentes, uno a 530.0 eV correspondiente al oxígeno en

forma de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y otros dos a 532.2 y 533.8 eV que probablemente correspondan al oxígeno en forma de óxidos de aluminio, hidróxido de lantano y agua.

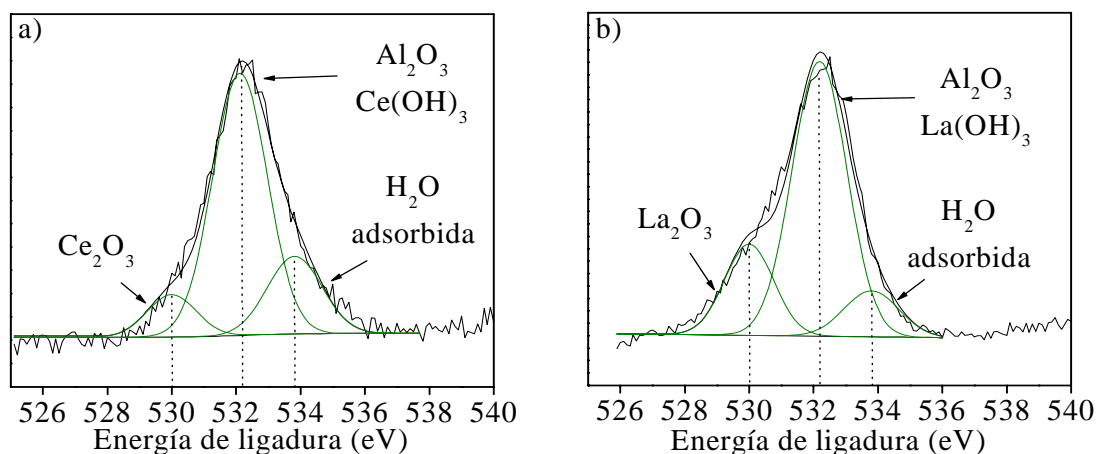


Fig. 117 - Espectros XPS de alta resolución O1s obtenidos en la superficie de la aleación A361 tratada por electrolisis con a) cerio y b) lantano.

En la figura 118 se muestran los espectros XPS de alta resolución Al2p obtenidos en la superficie de la aleación A361 tratada por electrolisis con Ce y La. En la figura 118a el espectro XPS muestra dos componentes, una más intensa a energías de ligadura de 75.0 eV que se podría asociar a la presencia de aluminio en forma de Al^{3+} , y otra menos intensa a 72.7 eV asociada a la presencia de aluminio en estado metálico Al^0 . Mientras que sobre la superficie tratada por electrolisis con La, figura 118b, no se observa una señal apreciable de aluminio metálico Al^0 , indicando una tendencia a la completa oxidación del Al^0 para dar Al^{3+} en la superficie de la muestra.

La ausencia de la señal del aluminio metálico en la superficie tratada con La se puede asociar a un mayor espesor de la capa de óxido de aluminio en comparación con el tratamiento con Ce, ya que durante la precipitación del hidróxido de La el valor de pH que se alcanza sobre la superficie metálica es mayor y, por tanto, se encuentra más favorecida la oxidación de Al^0 a Al^{3+} dando lugar a la formación de capas de óxido de aluminio de mayor espesor [268].

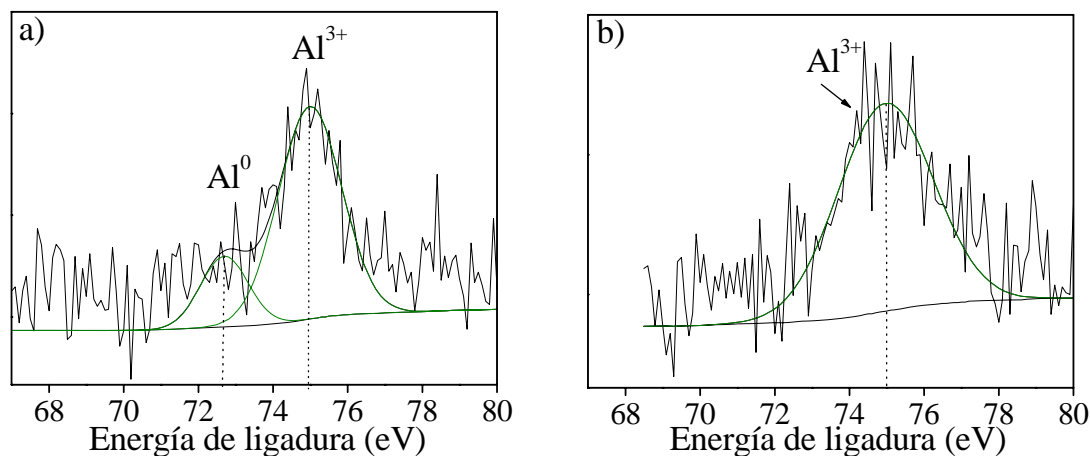


Fig. 118 - Espectros XPS de alta resolución Al2p obtenidos en la superficie de la aleación A361 tratada por electrolisis con a) cerio y b) lantano.

Los espectros XPS de alta resolución Ce3d y La3d obtenidos en la superficie de las muestras tratadas por electrolisis se muestran en la figura 119. El espectro Ce3d, figura 119a, muestra componentes a energías de ligadura de 882.4, 886.4, 889.4, 898.9, 901.8, 905.3 y 908.4 eV y el satélite característico de la presencia de cerio en forma de Ce^{4+} a 916.7 eV [272]. Este espectro es relativamente complejo aunque se pueden distinguir cuatro dobletes distintos, donde los picos entre 880 y 890 eV corresponden al nivel $3d_{5/2}$ y los situados entre 890 y 910 eV a los estados $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$. El doblete u''/v'' se debe a un proceso primario de fotoemisión, mientras que los dobletes u/v y u''/v' son el resultado de la transferencia de uno o dos electrones desde el orbital O2p al orbital vacío Ce4f. Por último, el doblete u'/v' , se puede asignar a la fotoemisión de los cationes Ce^{3+} [273,274].

En el tratamiento por electrolisis con La el espectro de alta resolución La3d que muestra la figura 119b muestra un único doblete a una energía de 835.0 eV, característico del lantano en forma de La^{3+} . De acuerdo con Yu y Li [275] es posible calcular el porcentaje en área de Ce^{4+} sobre la superficie de la muestra utilizando la siguiente expresión.

$$\%Ce^{4+} = \%u''' / 14 \times 100 \quad (15)$$

donde u''' es el porcentaje de área del satélite que aparece a 916.7 eV con respecto al área total del pico Ce3d. Concretamente, para la aleación A361 tratada por electrolisis el contenido en Ce^{4+} es del 25%, posiblemente en forma de CeO_2 ó $CeO_2 \cdot xH_2O$ [276].

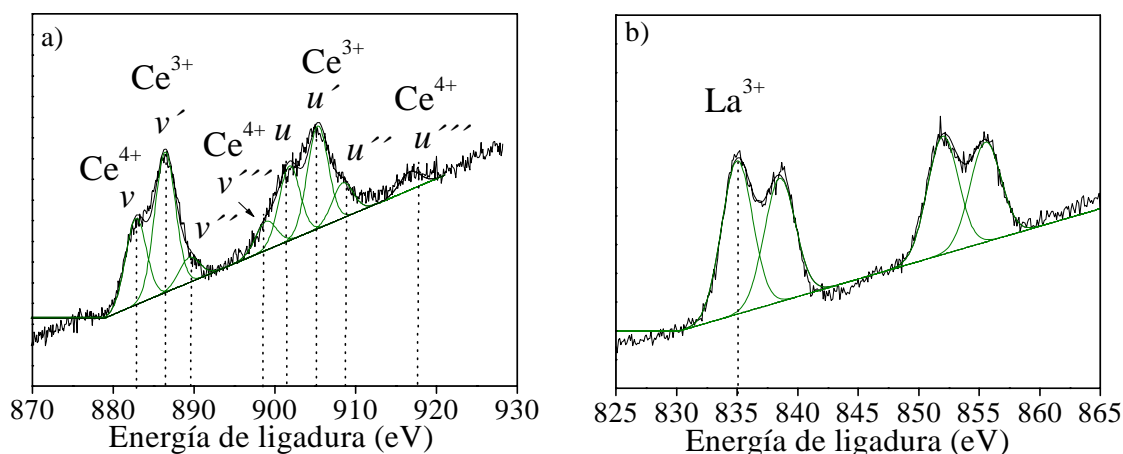


Fig. 119 - Espectros XPS de alta resolución Ce3d y La3d obtenidos en la superficie de la aleación A361 tratada por electrolisis.

b) Análisis XPS para temperaturas entre 100 y 400°C

Con objeto de estudiar la influencia de la temperatura en la naturaleza de los recubrimientos lantánidos obtenidos por electrolisis, se muestran en la tabla 21 de forma representativa las composiciones elementales obtenidas mediante XPS sobre la superficie de la aleación A361 tratada por electrolisis con Ce y La y expuesta 1h a 100, 200, 300 y 400°C.

En la muestra tratada por electrolisis con Ce las relaciones atómicas O/(Ce+Al) obtenidas tienden a aumentar con la temperatura, lo que parece indicar la formación de una capa enriquecida en CeO_2 . Asimismo, el contenido en Ce sobre la superficie disminuye desde un 15%, para temperaturas comprendidas entre 100 y 300°C, hasta



un porcentaje atómico del 7% después de 1h a 400°C, aumentando significativamente el contenido de Al ($Ce/(Ce+Al)=0,18$). Estos datos sugieren que para una temperatura de 400°C se favorece en mayor medida la oxidación del aluminio presente en la aleación, coincidiendo estos resultados con los encontrados por Li [277] y Yamasaki [278].

Tabla 21. Porcentaje atómico observado por XPS en la superficie externa de la aleación A361 después de 1h a 100, 200, 300 y 400°C.

	T (°C)	%O	%Al	%Ce	%La	%Cl	Ln/ (Ln+Al)	O/ (Ln+Al)	Especies
Ce E	100	53	19	15	-	13	0,44	1,6	Ce ₂ O ₃ , CeO ₂ , AlOOH, Al ⁰
	200	57	19	14	-	10	0,42	1,8	Ce ₂ O ₃ , CeO ₂ , AlOOH, Al ⁰
	300	60	17	15	-	8	0,46	1,9	CeO ₂ , Ce ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Al ⁰
	400	60	31	7	-	2	0,18	1,6	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Ce ₂ O ₃
La E	100	64	9	-	13	13	0,59	2,8	La(OH) ₃ , AlOOH
	200	66	11	-	14	9	0,57	2,7	La(OH) ₃ , AlOOH
	300	65	14	-	13	8	0,49	2,4	LaOOH, La(OH) ₃ AlOOH
	400	67	13	-	14	6	0,51	2,4	LaOOH, La(OH) ₃ , Al ₂ O ₃

En la aleación A361 tratada por electrolisis con La se observa que el contenido en este elemento no varía significativamente con la temperatura, permaneciendo en porcentajes próximos al 14%. No obstante, se observa una disminución de la relación O/(La+Al) desde valores próximos a 3 en el intervalo de temperaturas entre 100 y 200°C, correspondientes a la presencia de La(OH)₃, hasta un valor de 2,4 para temperaturas superiores a 300°C, correspondientes a la mezcla de LaOOH y La(OH)₃.



Con objeto de poder confirmar estas observaciones se obtuvieron los espectros XPS de alta resolución O1s, Al2p y Ln3d que muestran las figuras 120, 121 y 122. De este modo, en los espectros O1s para la muestra tratada por electrolisis con Ce se produce un incremento de la intensidad de la componente de los óxidos de Ce al aumentar la temperatura de 100 a 300°C, lo que podría guardar relación directa con la transformación de Ce(OH)_3 a Ce_2O_3 y/o con la formación de óxidos de Ce(IV) a partir de los óxidos de Ce(III) iniciales, y que justificaría el aumento de la relación O/(Ce+Al) observado en la tabla 21 (Figura 120).

De forma similar, para la muestra tratada por electrolisis con La, un aumento de la temperatura de ensayo supone un incremento de la intensidad de la componente a 530.0 eV, correspondiente al óxido de La, La_2O_3 . Debido muy posiblemente a la transformación de hidróxido a óxido de La para temperaturas superiores a 360°C [270].

Los espectros XPS de alta resolución Al2p que muestra la figura 121, obtenidos en la superficie de la aleación A361 tratada por electrolisis con Ce y La muestran como dato más relevante la variación de la intensidad del pico que aparece a 72.7 eV, asociado a la presencia de aluminio en estado metálico (Al^0). De este modo, en la muestra tratada con Ce, esta componente desaparece para temperaturas superiores a 300°C, posiblemente relacionado con la oxidación del sustrato metálico y formación de una capa de óxido de aluminio en la superficie más externa del material. Mientras que en la muestra tratada con La y expuesta a 100-400°C no se observa una señal apreciable de Al^0 , lo que sugiere un mayor espesor de la capa de óxido de aluminio después de este tratamiento.

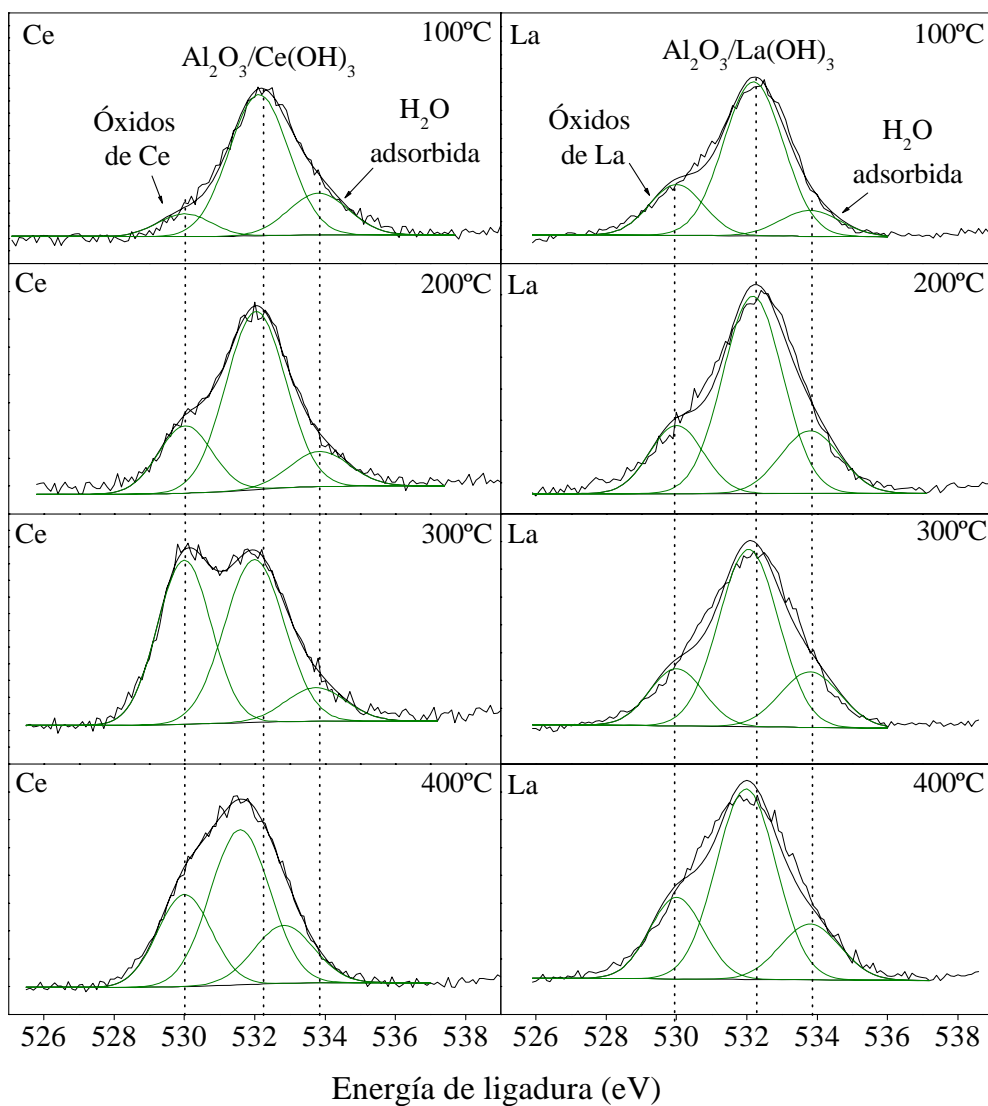


Fig. 120 - Espectros XPS de alta resolución O1s obtenidos en la aleación A361 tratada por electrolisis con Ce y La y expuesta 1h a 100, 200, 300 y 400°C.

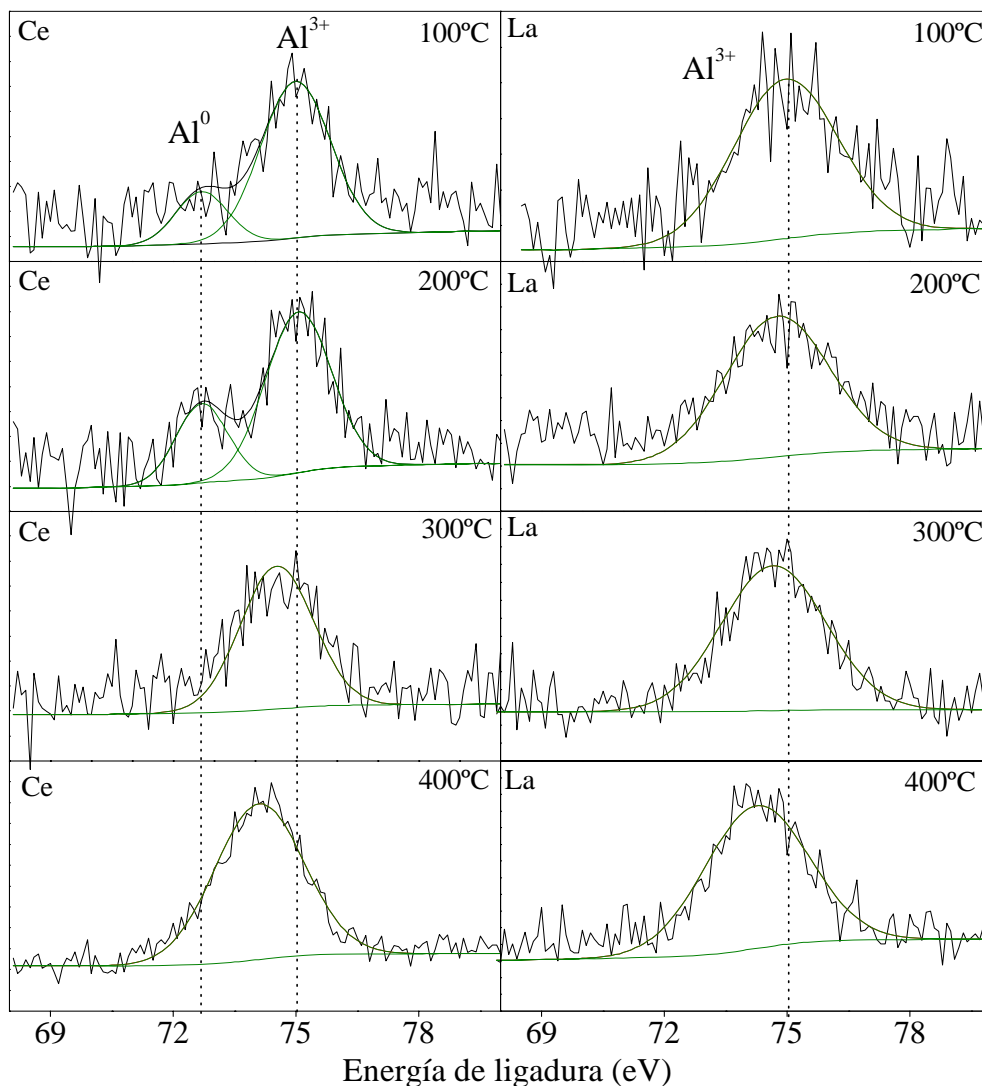


Fig. 121- Espectros XPS de alta resolución Al2p obtenidos en la aleación A361 tratada por electrolisis con Ce y La y expuesta 1h a 100, 200, 300 y 400°C.

La figura 122 muestra los espectros XPS de alta resolución Ce3d y La3d obtenidos en la superficie de la aleación A361 tratada por electrolisis con cerio y lantano conforme aumenta la temperatura de exposición. En el espectro Ce3d destaca el incremento significativo del pico de Ce^{4+} al aumentar la temperatura, que junto con el incremento del contenido de óxidos observado en la figura 120, tiende a sugerir una transformación de los óxidos de Ce^{3+} iniciales (tipo Ce_2O_3) a óxidos de Ce^{4+} (tipo CeO_2), aunque según apuntan algunos investigadores la componente observada a



533.0 eV en el espectro O1s correspondiente al H₂O también sugiere la presencia de óxidos hidratados del tipo CeO₂.xH₂O [279].

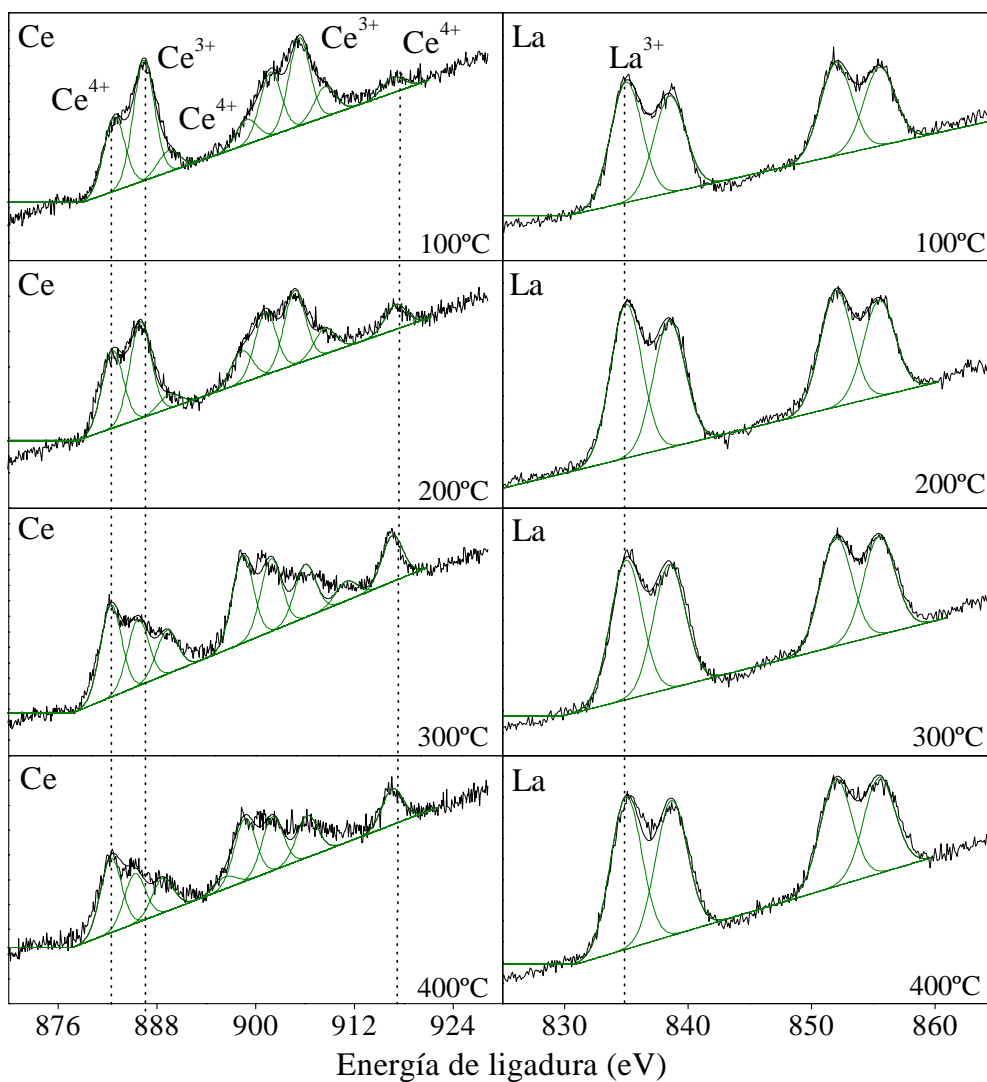


Fig. 122- Espectros XPS de alta resolución Ce3d y La3d obtenidos en la aleación A361 tratada por electrolisis con Ce y La y expuesta 1h a 100, 200, 300 y 400°C.

A partir de la expresión de Yu y Li, definida anteriormente, es posible obtener la evolución del porcentaje en área de Ce(IV) conforme aumenta la temperatura de exposición (Tabla 22).



Tabla 22. Porcentaje en área de Ce^{4+} calculado a partir del pico XPS de alta resolución $Ce3d$.

Temperatura (°C)	100	200	300	400
% Ce^{4+}	25	44	69	70

A semejanza de la evolución observada en los valores de la relación $O/(Ce+Al)$, la tabla 22 pone de manifiesto un incremento con la temperatura del porcentaje en área de Ce^{4+} , llegando hasta el 70% cuando la temperatura supera los 300°C. Estos resultados muestran una cierta similitud con los observados por Zhitomirsky [280], que indicaban que el Ce^{3+} ($Ce_2O_3/Ce(OH)_3$) no es estable en contacto con O_2 y tiende a convertirse automáticamente a Ce^{4+} ($CeO_2/CeO_2 \cdot xH_2O$).

Por otra parte, en la superficie tratada por electrolisis con La los espectros XPS La3d muestran que la intensidad del doblete a 835 eV, característico del La^{3+} , no varía significativamente después de la exposición en el intervalo de temperaturas entre 100 y 400°C. Por tanto, a partir de estos espectros y de la ausencia de cambios significativos en los contenidos de O, Al y La en el intervalo de temperaturas entre 100 y 400°C se deduce que en la aleación A361 tratada por electrolisis con La no se ha producido una oxidación apreciable de la superficie.

c) Análisis XPS sobre las muestras expuestas 28 días a 500°C

En la tabla 23 se muestran las composiciones elementales obtenidas mediante XPS en la superficie externa de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p sin tratar y tratados por electrolisis con Ce y La después de 28 días a 500°C. (Los resultados obtenidos para los materiales A360/SiC/20p y A380/SiC/20p son similares a los de los materiales con 10% de refuerzo y no se muestran). En general, además de los constituyentes básicos en estos materiales, Al, Si, etc. e impurezas como el Na y S, destaca el importante contenido en Mg observado en la superficie externa, que



confirma la oxidación preferente de este elemento con respecto a los demás aleantes, según se observó mediante MEB y DRX.

Las relaciones atómicas Al:Mg obtenidas en las distintas muestras alcanzan valores próximos a 2, lo que podría suponer que el Al se encuentra combinado con el Mg en forma de $MgAl_2O_4$, aunque también puede deberse a la presencia combinada de MgO y Al_2O_3 . Es interesante destacar una ligera disminución en el porcentaje atómico de Ce y La y un aumento del contenido en Al en los materiales A360/SiC/10p y A380/SiC/10p después de 28 días a 500°C, especialmente en este último, debido a un mayor crecimiento de la película de productos de oxidación con respecto a la aleación A361.

Tabla 23. Porcentaje atómico observado por XPS en la superficie externa de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p sin tratar y tratados por electrolisis después de 28 días a 500°C (Ln: Ce, La).

Material	%O	%Al	%Si	%Ln	%Mg	%Na	%S	Al:Mg
Sin tratar								
A361	39	35	5	-	18	1	2	1.9
A360/SiC/10p	40	32	7	-	18	1	2	1.8
A380/SiC/10p	38	36	7	-	16	2	1	2.2
Electrolisis Ce								
A361	56	22	5	5	12	0	0	1.9
A360/SiC/10p	46	22	6	6	12	8	0	1.7
A380/SiC/10p	43	34	7	0	14	2	0	2.4
Electrolisis La								
A361	48	28	5	5	12	2	0	2.3
A360/SiC/10p	47	30	6	1	14	2	0	2.1
A380/SiC/10p	47	33	5	2	11	2	0	3

En la figura 123 se muestran los espectros XPS de alta resolución O1s, Al2p, Si2p y Mg2p obtenidos en la superficie de la muestra de aluminio A361 sin tratar y



tratada por electrolisis con Ce y con La. (Estos espectros son representativos de los observados en las superficies del resto de materiales).

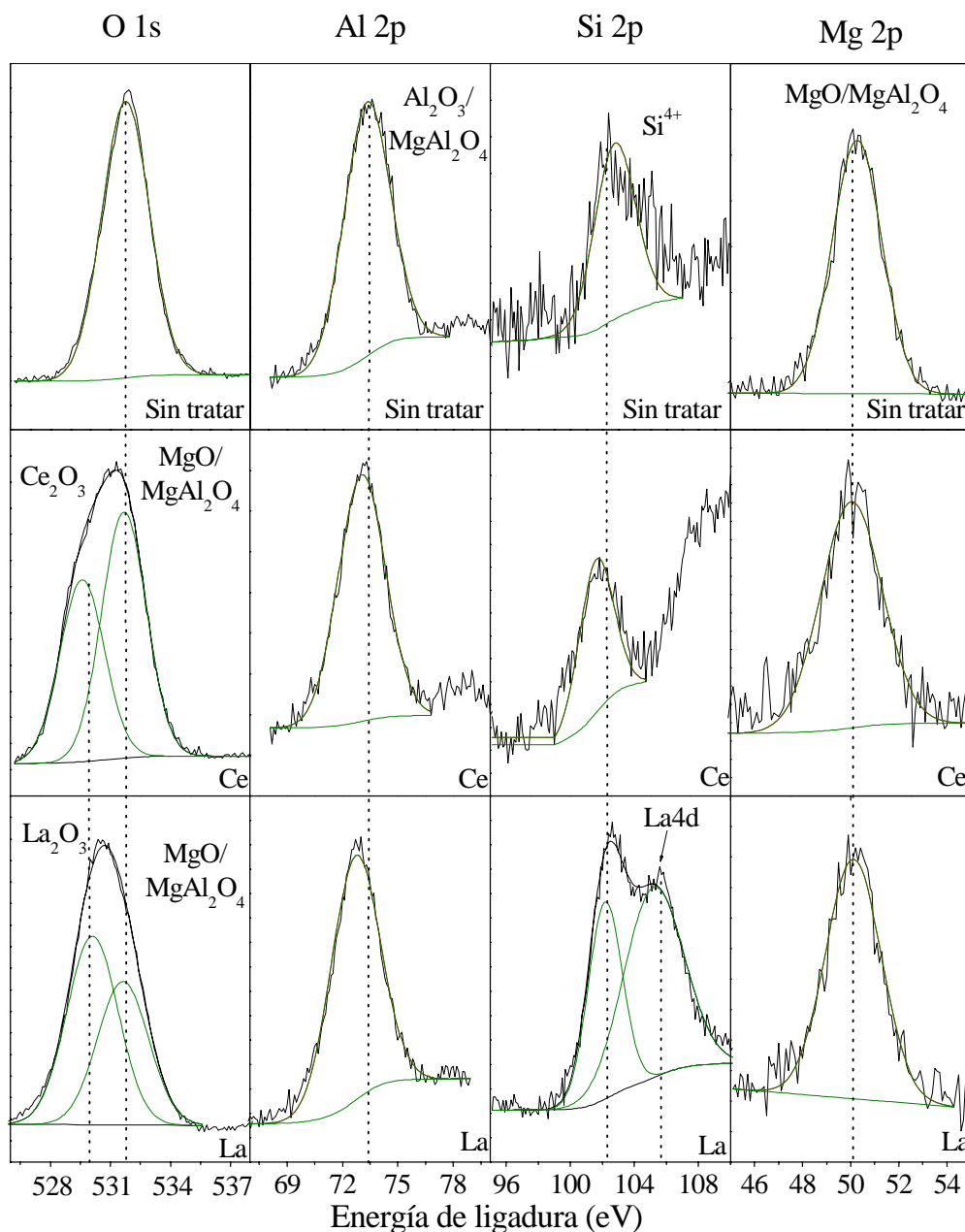


Fig. 123 - Espectros XPS de alta resolución O1s, Al2p, Si2p y Mg2p después de 28 días a 500 °C obtenidos en la superficie de la aleación A361 sin tratar y tratada por electrolisis con Ce y La.



En el espectro O1s obtenido en la superficie sin tratar se observa una única componente a una energía de ligadura próxima a 531.0 eV asociada a la presencia de oxígeno en forma de Al_2O_3 , MgO y/o MgAl_2O_4 , mientras que en los espectros O1s obtenidos en la superficie tratada con Ce y La, además de esta componente, aparecen otras dos a energías de ligadura más bajas, 529.6 y 530.1 eV, asociadas a la presencia de óxido de cerio y lantano respectivamente.

En los espectros Al2p únicamente se observa una componente a una energía de ligadura de 73.4 eV asociada posiblemente a la presencia de aluminio en forma de MgAl_2O_4 , aunque son necesarios análisis con patrones de MgO , Al_2O_3 y MgAl_2O_4 para poder confirmarlo.

Los espectros Si2p obtenidos en la superficie del material A361 sin tratar y tratado con Ce muestran una única componente a una energía de ligadura de 102.5 eV que se asocia a la presencia de silicio en forma de Si^{4+} , mientras que en la superficie tratada con La aparece una segunda componente a una energía de ligadura de 104.5 eV asociada al pico La4d.

Respecto a los espectros Mg2p obtenidos aparece una única componente a una energía de ligadura de 50.6 eV asociada posiblemente a la presencia de magnesio en forma de MgAl_2O_4 , aunque también puede deberse a la presencia de MgO .

En las figuras 124a-c se muestran los espectros XPS de alta resolución Ce3d obtenidos en la superficie de las muestras A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p tratadas por electrolisis con Ce y expuestas 28 días a 500°C. Y en las figuras 125d-f los mismos espectros después de 10 minutos de bombardeo con iones argón (AIB).

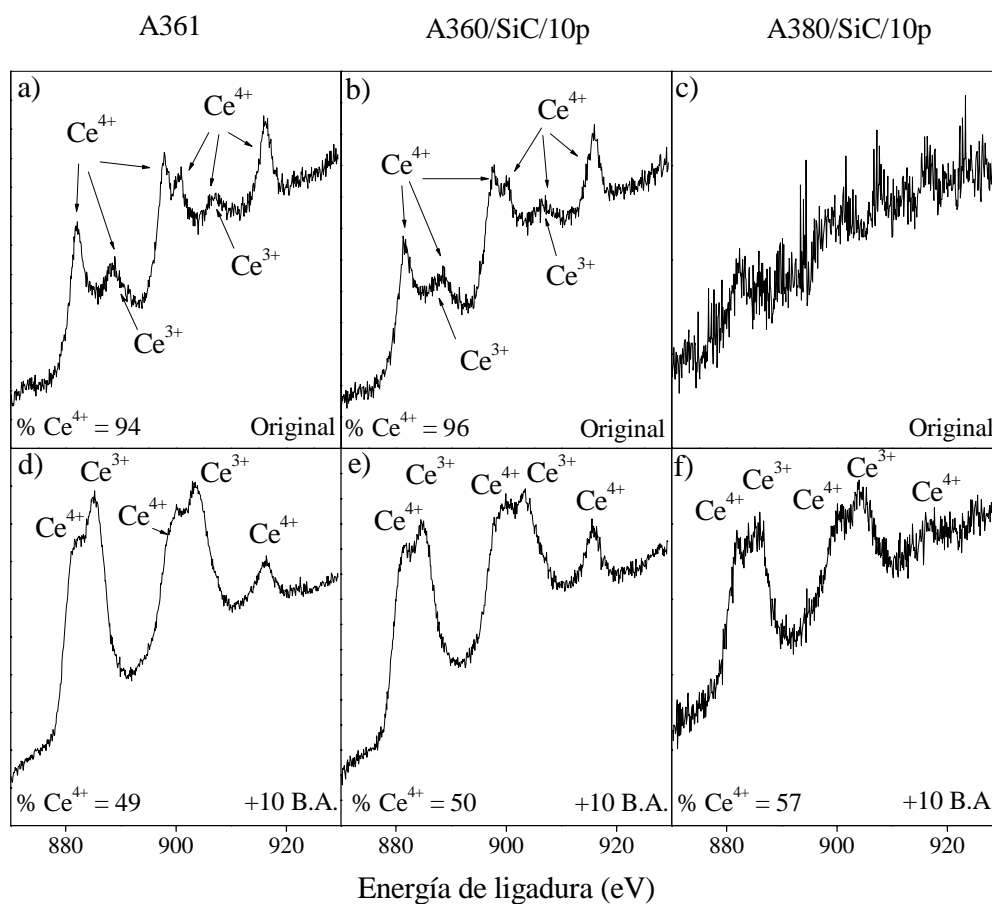


Fig. 124 - Espectros XPS de alta resolución Ce3d obtenidos en la superficie de las muestras tratadas con cerio (a-c) y después de 10 minutos de A.I.B(d-f).

Se observa claramente que, en los materiales A361 y A360/SiC/10p expuestos 28 días a 500°C en una atmósfera oxidante, el porcentaje de Ce^{4+} ha aumentado considerablemente (~95%), mientras que en el material A380/SiC/10p la señal de Ce que aparece es muy poco intensa debido probablemente a un mayor espesor de la capa de productos de oxidación (Figuras 124a-c). Aunque, bastan 10 minutos de AIB en la superficie de este material para detectar una señal apreciable de Ce (Figura 124f). La determinación del porcentaje en Ce^{4+} , antes y después del AIB sobre estos materiales, muestra un enriquecimiento en Ce^{3+} en la parte más interna del recubrimiento confirmando los resultados encontrados por otros investigadores que aseguran que; en un principio el recubrimiento está formado casi en su totalidad por



$\text{Ce}(\text{OH})_3$ y Ce_2O_3 , pero que debido a la inestabilidad del Ce^{3+} en contacto con el O_2 de la atmósfera éste tiende a oxidarse a Ce^{4+} en forma de CeO_2 y/o $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [281].

En lo que se refiere a las muestras tratadas con La las figuras 125a-f muestran los espectros $\text{La}3d$ obtenidos en la superficie de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p antes y después de 10 minutos de AIB. A diferencia de lo que ocurre con el Ce, el La sólo presenta un estado de oxidación y no se observan marcadas diferencias en la forma de los espectros XPS de alta resolución $\text{La}3d$ obtenidos en la superficie después de 10 minutos de AIB respecto a los obtenidos en la superficie externa, lo que indica una capa de oxidación más homogénea (Fig. 125a-c).

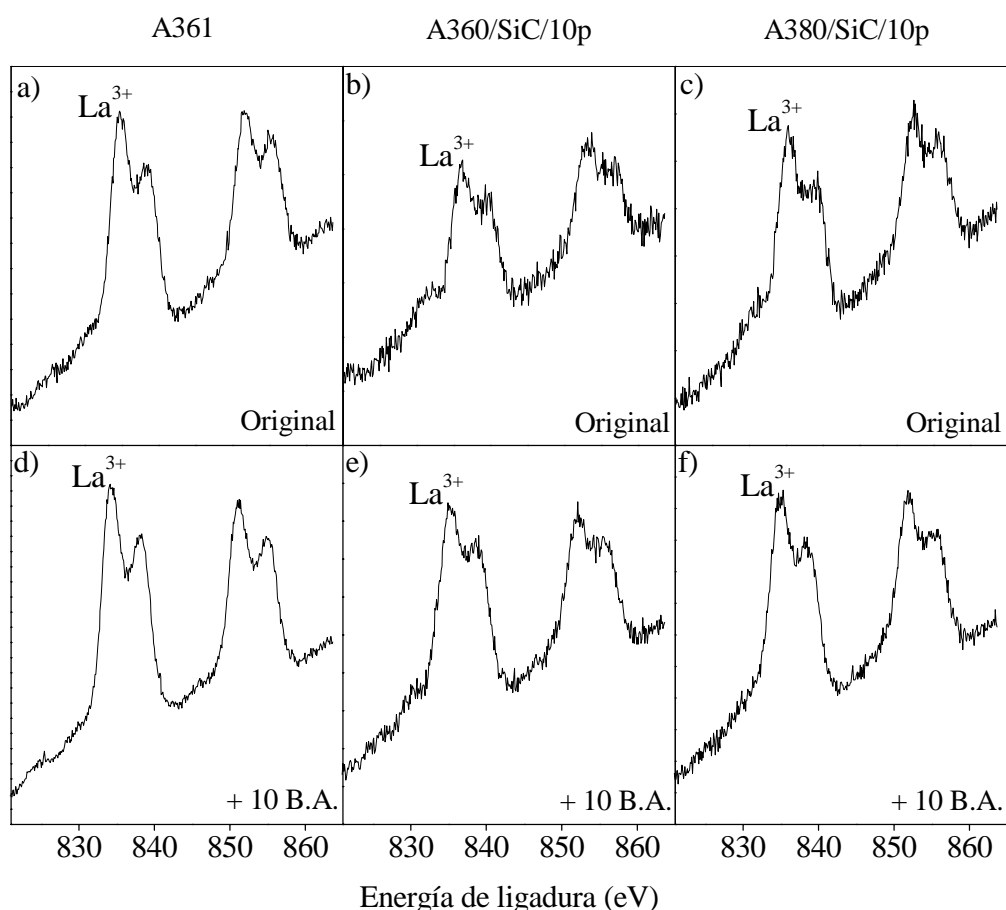


Fig. 125 - Espectros XPS de alta resolución $\text{La}3d$ obtenidos en la superficie de las muestras tratadas con lantano (a-c) y después de 10 minutos de A.I.B.(d-f).



En los espectros XPS de alta resolución O1s, Al2p, Si2p y Mg2p obtenidos en la superficie después de 10 minutos de AIB no se han observado diferencias significativas respecto a los obtenidos en la superficie externa (Figura 123) y no se muestran.

En la tabla 24 se muestran las composiciones elementales obtenidas mediante XPS en la superficie externa de las muestras A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p sin tratar y tratadas por electrolisis con Ce y La después de 28 días de exposición a 500°C y bombardeadas por iones argón durante 10 minutos. En general, los resultados obtenidos son muy similares a los de la superficie externa (Tabla 23), aunque debe destacarse que el contenido de Ce y La observado en la aleación A361 es mucho mayor que el de los materiales A360/SiC/10p y A380/SiC/10p debido seguramente a un menor nivel de oxidación como consecuencia del menor número de intercaras activas sobre su superficie.

Tabla 24. Porcentaje atómico observado por XPS en la superficie obtenida después de 10 minutos de AIB de los materiales A361, A360/SiC/10p y A380/SiC/10p sin tratar y tratados por electrolisis después de 28 días a 500°C (Ln: Ce, La).

Material	%O	%Al	%Si	%Ln	%Mg	%Na	%S	Al/Mg
Sin tratar								
A361	38	38	5	-	16	1	0	2.3
A360/SiC/10p	40	36	6	-	16	1	0	2.3
A380/SiC/10p	38	36	7	-	16	2	0	2.2
Electrolisis Ce								
A361	47	23	4	15	11	0	0	2.1
A360/SiC/10p	44	24	4	10	11	6	0	2.4
A380/SiC/10p	41	34	6	2	14	2	0	2.3
Electrolisis La								
A361	49	24	5	10	10	2	0	2.4
A360/SiC/10p	44	35	5	2	13	1	0	2.7
A380/SiC/10p	47	31	6	3	12	1	0	2.6



4.4.7. Conclusiones parciales

1. Para temperaturas comprendidas entre 350 y 425°C la composición de la matriz y la adición de partículas de SiC en los materiales estudiados prácticamente no influye en el grado de oxidación. Mientras que a temperaturas superiores a 425°C, el proceso de oxidación se acelera significativamente debido a que las intercaras matriz/SiC y matriz/compuestos intermetálicos actúan como lugares preferentes para la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación.
2. En los materiales modificados superficialmente por tratamientos de conversión y electrolisis con sales de Ce y La no se observan diferencias significativas cuando operan a temperaturas comprendidas entre 325 y 450°C. Sin embargo, a 500°C experimentan una mayor ganancia en masa que los materiales sin tratar, posiblemente debido a la regeneración de la capa de alúmina parcialmente adelgazada como consecuencia del bloqueo de las zonas catódicas durante el tratamiento de modificación superficial.
3. En todos los materiales, con y sin tratamiento superficial se observa que, a 500°C el proceso de oxidación sigue una ley cinética de tipo logarítmico asociada al crecimiento de una película de oxidación protectora.
4. Las medidas de microdureza Vickers muestran que el aumento de la proporción de partículas de SiC y de la concentración de Cu y Ni mejoran la dureza superficial de los materiales. Un aumento de la temperatura hasta 500°C disminuye el valor de microdureza debido a fenómenos de crecimiento de grano y engrosamiento de compuestos intermetálicos, aunque la presencia del refuerzo dificulta la fluencia de la matriz a elevadas temperaturas permaneciendo la



dureza en un valor aceptable. La modificación superficial con Ce y La no influye significativamente en el valor de dureza, sin embargo, después de 28 días a 500°C este valor aumenta, especialmente en los materiales modificados por electrolisis, debido a la formación de espinela MgAl_2O_4 , homogéneamente formada sobre la superficie de los materiales.

5. La caracterización superficial mediante MEB y DRX muestra que a 500°C los productos de oxidación principales son: MgO , MgAl_2O_4 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Siendo los dos primeros los que se forman en primer lugar debido al elevado coeficiente de difusión y afinidad por el oxígeno que presenta el Mg. En los materiales sin tratamiento superficial la oxidación se produce de forma localizada (intercaras matriz/SiCp, matriz/compuestos intermetálicos, matriz/Si y límites de grano), mientras que en los materiales tratados por conversión y electrolisis con Ce y La, el proceso de oxidación avanza de forma generalizada con el crecimiento de la capa de alúmina enriquecida en Mg, llegando a formarse la espinela MgAl_2O_4 de carácter protector. Este óxido mixto se forma con mayor facilidad en los materiales tratados por electrolisis con respecto a los de conversión, debido a que el recubrimiento lantánido por electrolisis bloquea la mayor parte de las interfaces activas favoreciendo una difusión más homogénea del Mg hacia la superficie.
6. Las principales conclusiones obtenidas mediante el análisis XPS de la superficie de los materiales estudiados son las siguientes:
 - Los tratamientos por electrolisis con Ce y La dan lugar a recubrimientos formados por $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Ce}(\text{OH})_3$ y $\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}_2\text{O}_3$ respectivamente, que cubren alrededor del 50% de la superficie.



- Un aumento de la temperatura hasta 500°C favorece la deshidratación de los hidróxidos lantánidos dando lugar a los óxidos correspondientes $\text{Ln}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln: Ce, La). Además, debido a la inestabilidad del Ce^{3+} en contacto con el O_2 de la atmósfera se favorece la formación de óxidos de Ce^{4+} en la parte externa del recubrimiento.
- De acuerdo con los espectros XPS de alta resolución Al2p, O1s y Mg2p y los análisis de la composición superficial, los productos de oxidación más probables sobre la superficie de los materiales estudiados después de 28 días a 500°C son: Al_2O_3 , MgO y MgAl_2O_4 . Además el contenido de Ce y La observado en la aleación A361 es mucho mayor que en los materiales compuestos debido a un menor nivel de oxidación como consecuencia del menor número de intercaras activas sobre su superficie.



5. CONCLUSIONES

“Lo maravilloso de aprender algo es que nadie puede arrebatarémoslo.”

B.B. King



1. La optimización de los tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas ha permitido observar que, tanto en los tratamientos por conversión como en los de electrolisis, el mayor grado de protección lo presenta la aleación de referencia A361. La introducción del refuerzo disminuye levemente la capacidad de protección en los materiales con matriz A360, mientras que en los materiales con matriz A380 es donde menor factor de protección se consigue, debido a la presencia de pares galvánicos entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni. El nivel de protección alcanzado con el cerio es ligeramente superior al obtenido con el lantano debido posiblemente a una mayor cantidad de recubrimiento.

2. La mejora en la resistencia a la corrosión se debe a la formación de óxidos/hidróxidos del elemento lantánido sobre la superficie del material. En los tratamientos por conversión el recubrimiento se produce principalmente sobre los compuestos intermetálicos, debido a su marcado carácter catódico con respecto a la matriz de aluminio, mientras que en los tratamientos por electrolisis toda la superficie actúa catódicamente favoreciéndose una mayor cantidad de recubrimiento, especialmente en las zonas con mayor conductividad (compuestos intermetálicos > SiCp > Si > matriz de Al).

3. El mecanismo de corrosión que presentan los materiales estudiados en atmósfera de niebla salina no depende del estado superficial y puede expresarse como:
 - a) Ataque inicial por picadura debido a la presencia de aniones Cl^- en las intercaras matriz/refuerzo y matriz/compuestos intermetálicos.
 - b) Formación posterior de una película de productos de corrosión con ligero carácter protector, cuyo crecimiento provoca tensiones que pueden inducir su agrietamiento.



- c) Aceleración del proceso de corrosión en los materiales con matriz A380 con Cu y Ni en su composición debido al par galvánico que existe entre la matriz de aluminio y los compuestos intermetálicos ricos en estos elementos.
- d) La presencia del refuerzo tiene un efecto menor, aunque promueve el agrietamiento y desprendimiento de la película de corrosión, facilitando la entrada de O_2 , H_2O e iones Cl^- hacia el material base y dando lugar a una nueva película de corrosión que favorece el desprendimiento de la película exterior formada originalmente.

La modificación superficial de los materiales consigue reducir la intensidad del proceso de corrosión debido al bloqueo de la reacción catódica por parte de los óxidos/hidróxidos de Ce y La, siendo el nivel de protección mayor cuando se modifican por electrolisis con respecto a los tratamientos por conversión debido a que el recubrimiento se produce en toda la superficie.

- 4. En medio marino simulado los materiales estudiados experimentan un mecanismo de corrosión similar al observado en niebla salina. La presencia de Cu y Ni en la composición de la matriz influye de forma más negativa que la adición de refuerzo en la resistencia a la corrosión de estos materiales, el cual no afecta significativamente a la velocidad de corrosión, aunque favorece la formación de un mayor número de picaduras, de menor diámetro y más profundas que en el material sin reforzar debido a que las intercaras matriz/refuerzo interrumpen la continuidad de la capa de alúmina protectora. La modificación superficial con sales lantánidas de Ce y La mejora la resistencia al ataque localizado por picadura. El tratamiento por electrolisis llega a inhibir la nucleación de picaduras y por tanto retrasa la formación de la película de productos de corrosión.



5. Todos los materiales estudiados presentan una excelente resistencia a la oxidación a temperaturas inferiores a 425°C. A mayor temperatura el proceso de oxidación se acelera significativamente debido a que las intercaras matriz/SiC y matriz/compuestos intermetálicos actúan como lugares preferentes para la nucleación y crecimiento de productos de oxidación. Los materiales modificados superficialmente por conversión y electrolisis experimentan un proceso de oxidación más homogéneo, posiblemente debido al bloqueo de las intercaras activas por parte del recubrimiento lantánido y a la regeneración de la capa de alúmina, parcialmente adelgazada como consecuencia de los tratamientos aplicados.
6. La caracterización superficial de los materiales ensayados muestra al óxido de aluminio trihidratado o bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como principal producto de corrosión en niebla salina y medio marino simulado. En atmósfera oxidante a elevadas temperaturas los productos de oxidación detectados son: MgO, MgAl_2O_4 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo los dos primeros los que se forman en primer lugar debido al elevado coeficiente de difusión y afinidad por el oxígeno que presenta el Mg. En los materiales modificados superficialmente por electrolisis la difusión del Mg se produce de forma más homogénea, lo que favorece la formación de una película de espinela MgAl_2O_4 de mayor dureza y resistencia a la oxidación que la película de alúmina inicial. Mediante XPS se ha observado que, en los materiales modificados superficialmente, un aumento de la temperatura favorece la transformación $\text{Ln}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln: Ce, La). En la parte externa del recubrimiento sometido al proceso de oxidación, se ha detectado la oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+} debido a la inestabilidad del Ce^{3+} en contacto con el O_2 de la atmósfera.



6. BIBLIOGRAFÍA

“Nada proporciona tanto placer a un autor como el encontrar sus propios trabajos respetuosamente citados por otros doctos autores.”

Benjamin Franklin



1. T.W. Chou, A. Kelly, A. Okura, *Composites*, **16** (1985) 187.
2. D.J. Lloyd, *International Materials Reviews*, **39** (1994) 1.
3. H. Akbulut, M. Durman, F. Yilmaz, *Scripta Materialia*, **36** (1997) 835.
4. J. Goñi, I. Mitxelena, J. Coletto, *Materials Science and Technology*, **16** (2000) 743.
5. M. Fujine, T. Kaneko, J. Okijima, *Advanced Materials and Processes*, **143** (1993) 34.
6. P. Rohatgi, *Journal of Metals*, **43** (1991) 10.
7. S.C. Sharma, K.H.W. Seah, K. Krishna, A. Ramesh, *Journal of Alloys and Compounds*, **306** (2000) 270.
8. J.E. Gruzelski, B.M. Closset, "The Treatment of Liquid Al-Si Alloys", AFS, Des Plaines, Illinois (EE.UU), (1990) p. 13.
9. G. Chai, L. Backerud, *AFS Transactions*, **100** (1992) 847.
10. H.S. Lee, J.S. Yeo, S.H. Hong, D.J. Yoon, K.H. Na, *Journal of Materials Processing Technology*, **113** (2001) 202.
11. J.M. Torralba, C.E. da Costa, F. Velasco, *Journal of Materials Processing Technology*, **133** (2003) 203.
12. D.L. Eric, *Progress in Powder Metallurgy*, **42** (1986) 45.
13. M. Lieblich, J.L. González-Carrasco, G. Caruana, *Intermetallics*, **5** (1997) 515.
14. C.E. da Costa, *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Madrid, España (1998).



15. U.T.S. Pillai, J. Duszczuk, L. Katgerman, *International Journal of Cast Metals Research*, **13** (2000) 59.
16. C.E. da costa, F. Velasco, J.M. Torralba, *Revista de Metalurgia*, **36** (2000) 179.
17. D.J. Weiss, *Advanced Materials and Processes*, **153** (1998) 29.
18. S.L. Coleman, V.D. Scott, B. McEnaney, *Journal of Materials Science*, **29** (1994) 2826.
19. E.H. Hollingsworth, H.Y. Hunsicker, en: *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM Handbook, Corrosion Vol. 13, ASM International, Ohio (EE.UU), (1987), 583.
20. Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion Science*, **41** (1999) 1743.
21. G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **39** (2004) 25.
22. A. Berzins, R.T. Lowson, K.J. Mirans, *Australian Journal of Chemistry*, **30** (1977) 1891.
23. K.P. Wong, R.C. Alkire, *Journal of the Electrochemical Society*, **137** (1990) 3010.
24. R.G. Buchheit, *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (1995) 3994.
25. K. Nisancioglu, *Journal of the Electrochemical Society*, **137** (1990) 69.
26. A.J. Golubev, M.N. Ronzhin, *Corrosion of Metals and Alloys*, Olbourne Press, Londres (R.U.), (1966), 48.
27. B. Mazurkiewicz, A. Piotrowski, *Corrosion Science*, **23** (1983) 697.
28. R.G. Buchheit, J.P. Moran, G.E. Stoner, *Corrosion*, **46** (1990) 610.



29. C. Blanc, G. Mankowski, *Corrosion Science*, **39** (1997) 949.
30. M. Metzger, S.G. Fishman, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **22** (1983) 296.
31. A. Turnbull, *British Corrosion Journal*, **27** (1990) 27.
32. A. Mortensen, A. Needleman, S. Suresh, “*Fundamentals of metal-matrix composites*”, Butterworth-Heinemann, Boston (EE.UU), (1993).
33. C. Arroyave, *Revista Metalurgia*, **30** (1994) 365.
34. N. Ichinose, “*Introduction to fine ceramics*”, John Wiley & Sons, Nueva York (EE.UU), (1987), 50.
35. L.H. Hihara, R.M. Latanision, *Internacional Materials Reviews*, **39** (1994) 245.
36. D.M. Aylor, R. Kain, “*Recent advances in composites in the United States and Japan*”, Special Technical Publications 864, ASTM, Philadelphia (EE.UU), (1985), 632.
37. D.M. Aylor, P.J. Moran, *Journal of the Electrochemical Society*, **132** (1985) 1277.
38. J.C. Viala, P. Fortier, J. Bouix, *Journal of Materials Science*, **25** (1990) 1842.
39. M. Campo, A. Ureña, J. Rams, *Scripta Materialia*, **52** (2005) 977.
40. M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhoulf, *Journal of Materials Processing Technology*, **108** (2000) 68.
41. G.E. Kiourtsidis, S.M. Skolianos, E.G. Pavlidou, *Corrosion Science*, **41** (1999) 1185.



42. Y. Shimizu, T. Nishimura, I. Matsushima, *Materials Science & Engineering A*, **198** (1995) 113.
43. P.P. Trzaskoma, E. McCafferty, C.R. Crowe, *Journal of the Electrochemical Society*, **130** (1983) 1804.
44. P.P. Trzaskoma, *Corrosion*, **46** (1990) 402.
45. R.C. Paciej, V.S. Agarwala, *Corrosion Science*, **32** (1988) 680.
46. C. Monticelli, F. Zucchi, F. Bonollo, G. Brunoro, A. Frignani, G. Trabanelli, *Journal of Electrochemical Society*, **142** (1995) 405.
47. O.P. Modi, M. Saxena, B.K. Prasad, A.K. Jha, S. Das, A.H. Yegneswaran, *Corrosion*, **54** (1998) 129.
48. A.J. Trowsdale, B. Noble, S.J. Harris, I.S.R. Gibbins, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Corrosion Science*, **38** (1996) 177.
49. O.A. Hamed, M.A. Shady, A.R. El-Desouky, *Materials and Design*, **22** (2001) 473.
50. A. Nylund, K. Mizuno, I. Olefjord, *Oxidation of Metals*, **50** (1998) 309.
51. R.R. Bowles, D.L. Macini, M.W. Toaz en: “*Advanced Composites- The Latest Developments*”. Proceedings of the Second Conference on Advanced Composites, ASTM international, Minnesota (EE.UU), (1990), 21.
52. J.A. Little, D. McCracken, N. Simms, *Journal of Materials Science Letters*, **7** (1988) 1037.
53. V.Z. Shemet, A.P. Pomytkin, V.S. Neshpor, *Carbon*, **31** (1993) 1.
54. S.L. Colledge, *Tesis Doctoral*, Johns Hopkins University, Baltimore (EE.UU) (1991).



55. P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, C.G. McKamey, M. Howel, *Material Research Society Symposium Proceedings*, **194** (1990) 361.
56. A.S. Khanna, G. Maya, P. Ramakrishnan, *Journal of Materials Science*, **31** (1996) 6653.
57. A. Pardo, M.C. Merino, M.D. López, M.D. Escalera, F. Viejo, *Oxidation of Metals*, **59** (2003) 1.
58. J. G. Harold, *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993) 4885.
59. W.J. Wittke, *Metal Finishing*, **87** (1989) 24.
60. D. Brasher, A. Kingsbury, *Transactions of the Faraday Society*, **54** (1958) 1214.
61. M.W. Kendig, R.G. Buchheit, *Corrosion*, **59** (2003) 379.
62. Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, *Corrosion Science*, **47** (2005) 341.
63. F.W. Lytle, R.B. Gregor, G.L. Bibbins, K.Y. Blohowiak, R.E. Smith, G.D. Tuss, *Corrosion Science*, **37** (1995) 349.
64. Norma ASTM B449-93: *Standard Specification for Chromates on Aluminum*. ASTM International, Filadelfia (EE.UU), **2.05** (2004).
65. Reduction of Hazardous Substances (RoHS) Directive (2002/95/EC), *Official Journal of the European Union*, L37/19, 27 Enero, (2003).
66. L. Friberg, G.F. Nordberg, V.B. Vouk, *Handbook of Toxicology of Metals*, Vol II, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (Holanda), (1986).
67. J.W. Bibber, *Aluminium Finishing*, **99** (2001) 15.
68. S.M. Cohen, *Corrosion*, **51** (1995) 71.



69. M.W. Kendig, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, *Corrosion Science*, **34** (1993) 41.
70. M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón, *Corrosion Science*, **40** (1998) 1803.
71. C.B. Breslin, G. Treacy, W.M. Carroll, *Corrosion Science*, **36** (1994) 1143.
72. R.L. Twite, G.P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings*, **33** (1998) 91.
73. S.J. Spadafora, F.R. Pepe, *Informe nº NADC-93042-60*, Naval Air Warfare Center, Aircraft Division Warminster, Filadelfia (EE.UU), (1993).
74. D.P. Mancini, “*Material and Process Engineering*”, McDonnell Douglas Corporation, Los Ángeles (EE.UU), (1993).
75. T.C. Chang, *Informe nº MDC-K5784*, McDonnell Douglas Corporation, Los Ángeles (EE.UU), (1991).
76. C. Chen, F. Mansfeld, *Corrosion Science*, **39** (1997) 1075.
77. S. Lin, H. Greene, H. Shih, F. Mansfeld, *Corrosion*, **48** (1992) 61.
78. H.J. Greene, F. Mansfeld, *Corrosion*, **53** (1997) 920.
79. J. Hou, D. Chung, *Journal of Materials Science*, **32** (1997) 3113.
80. V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, B. Normand, *Surface and Coatings Technology*, **161** (2002) 267.
81. K.A. Lucas, H. Clarke, “*Corrosion of Aluminium-based Metal Matrix Composites*”, John Wiley & Sons, Nueva York (EE.UU), (1993), 49.
82. K. Bonnel, C. Le Pen, N. Pébère, *Electrochimica Acta*, **44** (1999) 4259.
83. A.S. Hamdy, A.M. Beccaria, T. Temtchenko, *Surface and Coatings Technology*, **155** (2002) 184.



84. H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, *Thin Solid Films*, **72** (1980) 487.
85. L. Domingues, C. Oliveira, J.C.S. Fernández, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 2253.
86. A.R. Di Giampaolo, M. Medina, R. Reyes, M. Velez, *Surface and Coatings Technology*, **89** (1997) 31.
87. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Nueva York (EE.UU), (1989).
88. X.F. Yang, D.E. Tallman, V.J. Gelling, G.P. Bierwagen, L.S. Kasten, J. Berg, *Surface and Coatings Technology*, **140** (2001) 44.
89. L. Esquivias, "Workshop on Glasses and Ceramics from Gels", Sevilla (España), (1991).
90. M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, *Corrosion Science*, **45** (2003) 2893.
91. X.M. Zhang, H.C. Man, T.M. Yue, *Scripta Materialia*, **35** (1996) 1095.
92. K.L. Choy, *Progress in Materials Science*, **48** (2003) 57.
93. M.A. Arenas, I. Garcia, J. de Damborenea, *Corrosion Science*, **46** (2004) 1033.
94. H. Schäfer, H.R. Stock, *Corrosion Science*, **47** (2005) 953.
95. L.V. Ramanathan, *Corrosion Prevention & Control*, **45** (1998) 87.
96. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford (R.U.), (1984), 1437.
97. T.J. Haley, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **54** (1965) 663.
98. P.J. Falconnet, *Journal of Alloys and Compounds*, **192** (1993), 114.



99. G.K. Muecke, P. Möller, *Scientific American*, **256** (1988) 72.
100. B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Metals Forum*, **7** (1984) 211.
101. B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, D.R. Arnott, P.N. Trathen, L. Wilson, B.E. Williams, *Corrosion Australasia*, **10** (1985) 12.
102. B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Materials Forum*, **9** (1986) 162.
103. B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Asia Pacific Interfinish'86 Conference*, Hobart (Australia), (1986).
104. B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, D.R. Arnott, *Materials Australasia*, **19** (1987) 18.
105. D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, *Materials Performance*, **26** (1987) 42.
106. B.R.W. Hinton, *Proceedings of the 19th RERC*, Kentucky (EE.UU), (1991).
107. S.J. Li, *Materials Protection*, **26** (1993) 6.
108. B. Liu, *Materials Protection*, **25** (1992) 16.
109. G.M. Adam, B.R.W. Hinton, A.M. Butler, *Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Granada (España), (2002), Artículo 497.
110. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J. Pérez, M.A. Rodríguez, *Revista de Metalurgia*, **33** (1997) 363.
111. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.A. Cauqui, M. Marcos, M.A. Rodríguez, J.M. Izquierdo, *Journal of Alloys and Compounds*, **250** (1997) 455.
112. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, *Journal of Alloys and Compounds*, **323** (2001) 855.



113. A.J. Aldykiewicz, H.S. Isaacs, A.J. Davenport, *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (1995) 3342.
114. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.A. Cauqui, M. Marcos, J. Pérez, M.A. Rodríguez-Chacón, *Proceedings Eurocorr 97*, Vol II, Trondheim (Noruega), (1997), Artículo 339.
115. A.J. Aldykiewicz, H.S. Isaacs, A.J. Davenport, *Journal of Electrochemical Society*, **143** (1996) 147.
116. A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kendig, *Journal of Electrochemical Society*, **136** (1989) L1837.
117. A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kendig, *Electrochemical Society Meeting*, Pennington (EE.UU), (1989), Conferencia nº 890518.
118. A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kendig, *Corrosion Science*, **32** (1991) 653.
119. A.J. Davenport, H.S. Isaacs, A.J. Aldykiewicz, *Electrochemical Society Meeting*, Phoenix (EE.UU), (1991) Artículo 776.
120. B.R.W. Hinton, *Journal of Alloy and Compounds*, **180** (1992) 15.
121. M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, *Corrosion Science*, **43** (2000) 157.
122. S. Böhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley, *Journal of Electrochemical Society*, **147** (2000) 3286.
123. B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, M.J. O'Keefe, *Materials Characterization*, **54** (2005) 41.
124. W. Neil, C. Garrad, *Corrosion*, **50** (1994) 215.
125. S. Lin, H. Shih, F. Mansfeld, *Corrosion Science*, **33** (1992) 1331.



126. S. El Hajjaji, A. Lgamri, E. Puech-Costes, A. Guenbour, A. Ben Bachir, L. Aries, *Applied Surface Science*, **165** (2000) 184.
127. B. Y. Johnson, J. Edington, M. J. O`Keefe, *Materials Science and Engineering A*, **361** (2003) 225.
128. F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, *Electrochimica Acta*, **34** (1989) 1123.
129. F. Mansfeld, V. Wang, H. Shih, *Journal of the Electrochemical Society*, **138** (1991) L74.
130. F. Mansfeld, V. Wang, H. Shih, *Electrochimica Acta*, **37** (1992) 2277.
131. F. Mansfeld, *Russian Journal of Electrochemistry*, **36** (2000) 1063.
132. M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, *Applied Surface Science*, **172** (2001) 312.
133. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, *Applied Surface Science*, **189** (2002) 162.
134. J.D. Gorman, A.E. Hughes, D. Jamieson, P.J.K. Patterson, *Corrosion Science*, **45** (2003) 1103.
135. L. Wilson, B.R.W. Hinton, *Patent WO 88/06639*, (1988).
136. A.E. Hughes, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, L. Wilson, *Surface and Interface Analysis*, **23** (1995) 540.
137. B.R.W. Hinton, A.E. Hughes, R.J. Taylor, M.J. Henderson, K.J. Nelson, L. Wilson, *Proceedings of the 13th ICC*, Melbourne (Australia), (1996), Artículo 337.



138. A.E. Hughes, K.J. Nelson, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, M.J. Henderson, L. Wilson, S.A. Nugent, *International Patent Application n°. PCT/AU94/00539*, International Patent n°. WO 95/08008, (1995).
139. A.E. Hughes, K.J.H. Nelson, T.W. Turney, *Australian Patent n° 684*, 238.
140. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna, M. Marcos, *Materials and corrosion-Werkstoffe und Korrosion*, **54** (2003) 77.
141. M.W. Kendig, A.J. Davenport, H.S. Issacs, *Corrosion Science*, **34** (1993) 41.
142. P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad y J.H.W. de Wit, *Surface and Coatings Technology*, **176** (2004) 365.
143. W. Zhang, J.Q. Li, Y.S. Wu, D.F. Shen, J.P. He, *Rare Metals*, **21** (2002) 95.
144. P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, T.S. Marinova, *Surface and Coatings Technology*, **180-181** (2004) 446.
145. M. Balasubramanian, C.A. Melendres, A.N. Mansour, *Thin Solid Films*, **347** (1999) 178.
146. F. Mansfeld, V. Wang, *British Corrosion Journal*, **29** (1994) 194.
147. A.E. Hughes, J.D. Gorman, *Corrosion Science*, **38** (1996) 1957.
148. M.W. Kendig, C. J. Thomas, *Journal of Electrochemical Society*, **139** (1992) L103.
149. X. Yu, C. Cao, Z. Yao, D. Zhou, Z. Yin, *Corrosion Science*, **43** (2001) 1283.
150. W. Fahrenholtz, M. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grant, *Surface and Coatings Technology*, **155** (2002) 208.
151. X.Yu, C. Cao, *Thin Solid Films*, **423** (2003) 252.



152. Z. Ahmad, B.J. Abdul Aleem, *Materials and Design*, **23** (2002) 173.
153. A.E. Hughes, J.M.C. Mol, B.R.W. Hinton, S. van der Zwaag, *Corrosion Science*, **47** (2005) 107.
154. Y. Lu, M.B. Ives, *United States Patent 6406562* (2002).
155. S.J. Davis, F.J. Watts, L.B. Hazell, *Surface and Interface Analysis*, **21** (1994) 460.
156. M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, **43** (2001) 59.
157. M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, **44** (2002) 79.
158. C.M. Rangel, P.P. da Luz, T.I. Paiva, *Key Engineering Materials*, **230-2** (2002) 68.
159. A.D.S. Hamdy, A.M. Beccaria, R. Spiniello, *Corrosion Prevention & Control* **48** (2001) 101.
160. A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, *Corrosion Science*, **47** (2005) 1750.
161. S. Lin, H. Shih, F. Mansfeld, *Corrosion Science*, **33** (1992) 1331.
162. X. Yu, C. Yan, C. Cao, *Materials Chemistry and Physics*, **76** (2002) 228.
163. A.D.S. Hamdy, A.M. Beccaria, P. Traverso, *Surface and Interface Analysis*, **34** (2002) 171.
164. Norma ASTM G1-81: *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. ASTM International, Filadelfia (EE.UU), **3.02** (1986).



165. Norma ASTM G5-82: *Standard Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. ASTM International, Filadelfia (EE.UU), **3.02** (1986).
166. Norma ASTM G102-89: *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*. ASTM International, Filadelfia (EE.UU), **3.02** (1989).
167. S. Feliu, M.C. Andrade, “*Corrosión y Protección Metálicas*”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Vol. II, CSIC, Madrid (España), (1991).
168. B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O’Keefe, W.G. Fahrenholtz, *Surface and Coatings Technology*, **176** (2004) 349.
169. Norma ASTM B117-85: *Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing*. ASTM International, Filadelfia (EE.UU), **3.02** (1986).
170. Norma ASTM G31-72: *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. ASTM International, Filadelfia (EE.UU), **3.02** (1986).
171. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond, L.H. Gale, *Surface and Interface Analysis*, **3** (1981) 211.
172. Cleaning, Alkaline, Process Specification 12030, Revision M, McDonnell Douglas Corporation, Los Ángeles (EE.UU), (1994).
173. A.E. Hughes, K.J.H. Nelson, P.R. Miller, *Materials Science and Technology*, **15** (1999) 1124.
174. J. Pernick, “*Aluminum Anodizing*”. ASM Handbook, Corrosion Vol. 13, ASM International, Ohio (EE.UU), (1987), 396.



175. M. Pourbaix, *"Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"*, National Association of Corrosion Engineers, Houston (EE.UU), (1974), 187.
176. B.R.W. Hinton, *"Review on Corrosion Inhibitor Science and Technology"*, Corrosion/89 Symposium, NACE, Artículo nº I-11.
177. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *"Advanced Inorganic Chemistry"*, Interscience Publishers, Nueva York (EE.UU), (1972), 1056.
178. F.M. Seon, *Journal of the Less Common Metals*, **148** (1989) 73.
179. P. Traverso, R. Spiniello, L. Monaco, *Surface and Interface Analysis*, **34** (2002) 185.
180. X. Yu, C. Cao, Z. Yao, *Journal of Materials Science Letters*, **19** (2000) 1907.
181. A. Decroly, J.P. Petitjean, *Surface and Coatings Technology*, **194** (2005) 1.
182. J. Creus, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau, *Surface and Coatings Technology*, Aceptado para su publicación (2005).
183. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, *Applied Surface Science*, **238** (2004) 278.
184. A. Pardo, M.C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M Carboneras, A. E. Coy, VIII *Congreso Nacional de Materiales*, Valencia (España), (2004).
185. E. Otero, *"Corrosión y Degradación de Materiales"*, Ed. Síntesis. Madrid (España), (1997).
186. R. G. Buchheit, S.B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan, *"Surface Conversion for Aluminum and Ferrous Alloys"*, NACE International, Houston (EE.UU), (2000).



187. M.A. Arenas, J.J. Damborenea, *Proceedings of the 15th ICC*, Granada (España), (2002).
188. J.B. Hedrick, *Journal of Alloys and Compounds*, **250** (1997) 471.
189. A. Pardo, M.C. Merino, F. Viejo, S. Feliz Jr, M. Carboneras, R. Arrabal, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (2005) B198.
190. B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, S. Hayes, M.J. O'Keefe, *Materials Chemistry and Physics*, Aceptado para su publicación (2005).
191. K. Aramaki, *Corrosion Science*, **47** (2005) 1285.
192. K. Brunelli, M. Dabalà, I. Calliari, M. Magrini, *Corrosion Science*, **47** (2005) 989.
193. K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Corrosion Science*, **39** (1997) 701.
194. C. Wang, F. Jiang, F. Wang, *Corrosion Science*, **46** (2004) 75.
195. J. Datta, S. Datta, M.K. Banerjee, S. Bandyopadhyay, *Composites Part A*, **35** (2004) 1003.
196. A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, M.D. López, F. Viejo, M. Carboneras, *Werkstoffe und Korrosion-Materials and Corrosion*, **54** (2003) 311.
197. W. Neil, C. Garrad, *Corrosion Science*, **36** (1994) 837.
198. C.L. Yaws, L.L. Dickens, R. Lutwak, G. Hsu, *Solid State Technology*, **24** (1981) 87.
199. A.E. Hughes, S.G. Hardin, K.W. Wittel, P.R. Miller, *Proceedings of the NACE Meeting: Corrosion/2000*, Orlando (EE.UU), (2000).



200. L.M. Palomino, J. W. de Castro, I.V. Auki, H.G. de Melo, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **14** (2003) 651.
201. Norma ASTM D3359-97: *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, ASTM International, Filadelfia (EE.UU), **3.02** (1990).
202. F. Viejo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (España), (2004).
203. T. Otani, *Dissertation Abstracts Internacional*, **49** (1988) 4490.
204. A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, M.D. López, F. Viejo, M. Carboneras, *Corrosion, Engineering, Science and Technology*, **39** (2004) 82.
205. MMC-Assess metal matrix composites, <http://mmc-assess.tuwien.ac.at/>
206. K.M. Carlson, *Journal of the Electrochemical Society*, **104** (1987) 147.
207. A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, M.D. López, F. Viejo, M. Carboneras, *Proceedings of the 15th ICC*, Granada (España), (2002).
208. W.A. Boettinger, *Materials Science Engineering*, **98** (1988) 123.
209. G. Kiourtsidis, S.M. Skolianos, *Materials Science and Engineering A*, **248** (1998) 165.
210. H. Sun, E.Y. Koo, H.G. Wheat, *Corrosion*, **47** (1991) 741.
211. M.M. Buarzaiga, S.J. Thorpe, *Corrosion*, **50** (1994) 176.
212. S. Candan, *Materials Letters*, **58** (2004) 3601.
213. Z. Ahmad, P.T. Paulette, B.J.A. Aleem, *Journal of Materials Science*, **35** (2000) 2573.



214. R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. Mckenzie, G.L. Zender, *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (1997) 2621.
215. B. Davó, J.J. de Damborenea, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 4957.
216. J. Zhao, G.S. Frankel, R.L. McCreery, *Journal of the Electrochemical Society*, **145** (1998) 2258.
217. A.J. Griffiths, A. Turnbull, *Corrosion Science*, **36** (1994) 33.
218. P.C.R. Nunes, L.V. Ramanathau, *Corrosion*, **51** (1995) 610.
219. T.M. Yue, Y.X. Wu, H.C. Man, *Journal of Material Science Letters*, **19** (2000) 1003.
220. J.E. Castle, L. Sun, H. Yan, *Corrosion Science*, **36** (1994) 1093.
221. G.O. Ilevbare, J.R. Scully, J. Yuan, R.G. Kelly, *Corrosion*, **56** (2000) 227.
222. B.R.W. Hinton, *NACE Corrosion 89*, Nueva Orleans (EE.UU), (1989), Artículo 170.
223. A. Frignani, F. Zucchi, V. Grassi, C. Monticelli, *Proceedings European Corrosion Congress (Eurocorr 2001)*, Riva del Garda (Italia), (2001).
224. P. Traverso, F. Gnecco, A.M. Beccaria, *Proceedings 3rd National Conference, PFT2*, Taormina (Italia), (1997).
225. B.G. Clubleby, "Chemical Inhibitors for Corrosion Control", The Royal Society of Chemistry, (1990).
226. M. Kendig, R. Addison, S. Jeanjaquet, *Electrochemical and Solid State Letters*, **3** (2000) 266.
227. A.L. Rudd, C.B. Breslin, F. Mansfeld, *Corrosion Science*, **42** (2000) 275.



228. C. Bohnke, O. Bohnke, B. Vuillemin, *Electrochimica Acta*, **38** (1993) 1935.
229. U. Rammelt, G. Reinhard, *Electrochimica Acta*, **40** (1995) 505.
230. X. Yu, C. Cao, Z. Yao, D. Zhou, Z. Yin, *Materials Science and Engineering A*, **284** (2000) 56.
231. F. Gnecco, A.M. Beccaria, *British Corrosion Journal*, **34** (1999) 57.
232. B. Boukamp, *Equivalent Circuit* (EQUIVCRT.PAS), University of Twente, Enschede (Holanda), (1989).
233. M. Stern, A.L. Geary, *Journal of the Electrochemical Society*, **104** (1957) 56.
234. M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *"Electroanalytical Chemistry"*, Marcel Dekker Inc., Nueva York (EE.UU), (1970).
235. R.D. Armstrong, M.F. Bell, A.A. Matcalfe, *Electrochimica Acta*, **6** (1978) 98.
236. S. Feliú, J.C. Galván, M. Morcillo, *Progress in Organic Coatings*, **17** (1989), 143.
237. V. Guillaumin, G. Mankowski, *Corrosion Science*, **42** (2000) 105.
238. M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna, M. Marcos, *Proceedings of the 15th ICC*, Granada (España), (2002).
239. M.M. Buarzaiga, *Dissertation Abstracts International*, **53** (1993) 1948.
240. P.P. Trzaskoma, *Proceedings Key Engineering Materials 10th International Congress on Metallic Corrosion*, Zurich (Suiza), (1989), Artículo 36.
241. M. Saxena, O.P. Modi, B.K. Prasad, A.K. Jha, *Wear*, **169** (1993) 119.
242. S.Y. Yu, H. Ishi, T.H. Chuang, *Metallurgical Materials Transactions A*, **27** (1996) 2655.



243. R.U. Vaidya, D.P. Butt, L.E. Hersman, A.K. Zurek, *Corrosion*, **53** (1997) 136.
244. K.D. Lore, J.S. Wolf, *Proceedings Meeting of the Electrochemical Society*, Denver (EE.UU), (1981), Artículo nº154.
245. S.L. Colledge, J. Kruger, C.M. Dacres, *Proceedings Meeting of the Electrochemical Society*, Las Vegas (EE.UU), (1985), Artículo nº146.
246. T. Otani, B. McEnaney, V.D. Scott, *Proceedings International Symposium*. ASM International, Materials Park, Ohio (EE.UU), (1988), 383.
247. L.H. Hihara, R.M. Latanision, *Materials Science and Engineering*, **48** (1992) 546.
248. S. Kawamoto, F. Kawahara, T. Collard, “*SiC Applications for Semiconductor Manufacturing*”, Semiconductor Fabtech, San Mateo, (EE.UU), 2005.
249. L.L. Shreir, “*Metal/Environment Reaction*”, Corrosion 1, Butterworth, Newnes (EE.UU), (1976).
250. F. Li, G.E. Thompson, R.C. Newman, *Applied Surface Science*, **126** (1998) 21.
251. S.A. Bradford, “*Fundamentals of Corrosion in Gases*”, ASM Handbook, Corrosion Vol. 13, ASM International, Ohio (EE.UU), (1987), 61.
252. J.T.B. Gundersen, A. Aytaç, S. Ono, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, *Corrosion Science*, **46** (2004) 265.
253. A. Neumann, D. Walter, *Thermochimica Acta*, Aceptado para su publicación (2005).
254. M.G. Fontana, “*Corrosion Engineering*”, McGraw-Hill Internacional Editions, Materials Science & Metallurgy Series, Nueva York (EE.UU), (1987).



255. A. Kanti, A. Mukhopadhyay, S. Sen, I. Puri, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **12** (2004) 389.
256. L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *"Metal/Environment Reactions and Alloys"*, Corrosion 1-2, 1994. Butterworth-Heinemann, Oxford (R.U), (1994).
257. A. Daoud, W. Reif, *Journal of Materials Processing Technology*, **123** (2002) 313.
258. T. Shih, J. Wang, K. Chong, *Materials Chemistry and Physics*, **85** (2004) 302.
259. F. Beclin, A. Adadd, A. Bataille, J. Crampon, R. Duclos, *7 Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Bruges (Francia) (2001).
260. M.C. Warren, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, *Mineralogical Magazine*, **64** (2000) 311.
261. N.M. Chigrinova, *Refractories and Industrial Ceramics*, **42** (2001) 11.
262. I.S. Kim, S.J. Lee, *Journal of Materials Science Letters*, **17** (1998) 1357.
263. B.C. Pai, G. Ramani, R.M. Pillai, K.G. Satyanarayana, *Journal of Materials Science*, **30** (1995) 1903.
264. N. Cabrera, N.F. Mott, *Reports on Progress in Physics*, **12** (1948) 163.
265. E. Gulbrandsen, W.S. Wysong, *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, **51** (1947) 1087.
266. G.D. Preston, L.L. Bircumshaw, *Philosophical Magazine*, **22** (1936) 654.
267. I. Olefjord, T. Stenqvist, A. Karlsson, *Proceedings of 4th International Conference on Al Alloys*, Atlanta (EE.UU), (1994).
268. C.R. Werrett, D.R. Pyke, A.K. Bhattacharya, *Surface and Interface Analysis* **25**, (1997) 809.



269. T. Sato, *Thermochimica Acta*, **88** (1985) 69.
270. M. Ozawa, R. Onoe, H. Kato, *Journal of Alloys and Compounds*, Aceptado para su publicación (2005).
271. V.G.Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, *Thermochimica Acta*, **404** (2003) 177.
272. D. Briggs, M.P. Seah, “*Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*”, Wiley, Chichester (R.U), (1990).
273. R.M. Ferrizz, T. Egami, G.S. Wong, J.M. Vohs, *Surface Science*, **476** (2001) 9.
274. S. A. Hayes, P. Yu, T.J. O’Keefe, M. J. O’Keefe, J.O. Stoffer, *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) C623.
275. X. Yu, G. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, **364** (2004) 193.
276. C H. Zhou, *Tesis Doctoral*, University of Missouri-Rolla, Missouri (EE.UU), (2001).
277. Z. Li, W. Gao, S. Li, D. Zhang, Y. He, *Oxidation of Metals*, **56** (2001) 495.
278. M. Yamasaki, A.P. Tsai, *Journal of Alloy and Compounds*, **342** (2002) 473.
279. M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 3693.
280. I. Zhitomirsky, A. Petric, *Materials Letters*, **40** (1999) 263.
281. J. Wan, G.E. Thompson, K.Q. Lu, C.J.E. Smith, *Journal de Physique IV*, **7** (1997) C2.

